

N° d'ordre :

737

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Paul CARO

1^{re} THÈSE

Déplacement des terres rares et de l'yttrium de leurs halogénures
par le magnésium. Préparation et étude des alliages magnésium-yttrium

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 24 Mars 1962 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON

Président

J. BÉNARD

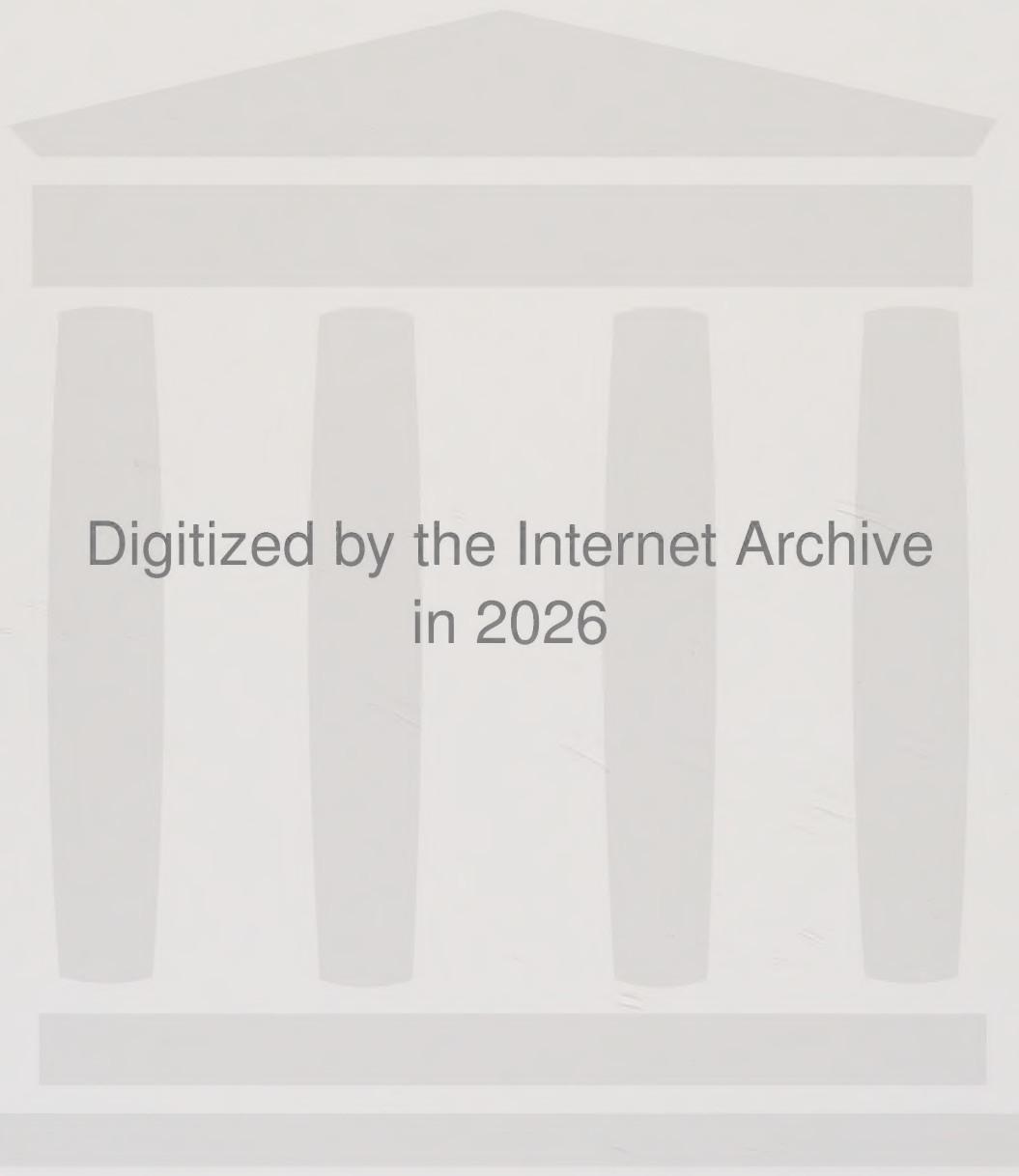
A. MICHEL

} *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 4



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543732_0016

N° d'ordre :

737

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Paul CARO

1^{re} THÈSE

Déplacement des terres rares et de l'yttrium de leurs halogénures
par le magnésium. Préparation et étude des alliages magnésium-yttrium

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 24 Mars 1962 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON *Président*

J. BÉNARD {
A. MICHEL { *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 4

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	AMIEL	T	Chimie générale.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
TEISSIER	T	Zoologie.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).	SOUGHAY	T	Chimie générale.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.E.).	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
MONNIER	T	Physiologie générale.	MAY	T	Zoologie (Orsay).	BRUSSET	T	Chimie systématique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	JOST	T	Physiologie comparée.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	LEDERER	T	Chimie biologique.
M ^{me} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	CHOUARD	T	Physiologie végétale.	BELLAIR	T	Mathématiques (Agrég.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	MALAYARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (E.N.S.).
DRACH	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.	M ^{me} LELONG	T	Géologie (S.P.C.N.).
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	NORMANT	T	Synthèse organique.	COTTE	T	Physique électricité.
EPHRESSI	T	Génétique.	BÉNARD	T	Chimie minérale.	J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathémat.	A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	OLMEH	T	Énergétique générale.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée.	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
ARNULF	T	Optique appliquée.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.	BARCHWITZ	T	Chimie physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	CHADEFAUD	T	Botanique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	M ^{me} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.	RUSER	T	Physiologie comparée.
PETIT	T	Biologie maritime.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.	CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.	CASTAING	T	Physique (Orsay).
GALLIEN	T	Embryologie.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
EICHORN	T	Botanique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	NOIROT	I	Évolution des êtres organisés.
M ^{me} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
THELLIER	T	Physique du Globe.	PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.	POSSOMPES	T	Zoologie.
L'HÉRITIER	T	Physique générale (Orsay).	ROCH	T	Géologie.	PULLMAN	T	Chimie théorique.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	SCHATZMAN	T	Astrophysique.	TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
PONCIN	T	Mécanique générale.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.				VILLE	T	Économétrie.
QUELET	T	Chimie organique.				WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
CAGNIARD	I	Géophysique appliquée.				DODE	T	Chimie (Orsay).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléc.				FREYMAN	T	Recherches physiques.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.				GUINOCHE	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).
JUNG	T	Pétrographie.				ROLLET	T	Chimie minérale.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.				M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
						CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
						ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
						CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).

PROFESSEURS (suite)

DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).	HELLER	T	Physiologie végétale.	D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	TORTTRAT	T	Calcul des probabilités.	FURON	T	Géologie (S.P.C.N.).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.	CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} GANS	T	Génétique.
G. LUCAS	T	Géologie.	MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).	GENEVES	T	Biologie végétale (P.C.B.).
ALLARD	T	Chimie physique.	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.	GUILBERT	T	Physique (C.U.S., Orléans).
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).	M ^{lle} FOURCROY ...		Biol. végétale (S.P.C.N.).	HUPE	T	Pétrographie.
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.	M ^{me} CHOQUET- BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	HOLLANDE	T	Biologie générale.
M ^{me} ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.	M ^{lle} VEIL	T	Physiologie générale.	LIONS	T	Analyse numérique.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).	LWOFF	T	Microbiologie.	MAITTE	T	Chimie (P.C.B.).
M. JULIA	T	Études des mol. naturelles complexes.	SIESTRUNK	T	Mécanique physique et expérimentale.	MEYER	T	Physique propédeutique.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.	NICOLAS	T	Géologie appliquée.
MAGAT	T	Physicochimie des radio-éléments.	BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay).	PANIGEL	T	Biologie générale.
M ^{lle} QUINTIN	T	Électrochimie.	CABANNES	T	Mécanique générale	RAVIER	T	Pétrographie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).	ROSEAU	T	Mécan. théor. des fluides.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).	ROUBINE	T	Électronique.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.	SILBER	T	Chimie (P.C.B.).
CHARLOT	T	Chimie analytique.	COMOLET	T	Mécanique des fluides.	UEBERSFELD	T	Électronique.
LEMÉE	T	Ecologie vég. (B.M.P.V.) (Orsay).	CORABOEUF	T	Physiologie animale.	YVON	T	Théories physiques.
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)	DELLOUE		Physique de l'exosphère.	HERVÉ	T	Mathématiques.
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).	GORENFLOT		Botanique II (Orsay).	NÉRON	T	Mathémat. M.P.C. (Orsay).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).	HOULLON		Biologie animale (P.C.B.)	M ^{me} PECKER- WIMEL	T	Astrophysique.
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.)	J. JULIEN		Chimie S.P.C.N. (Orsay).	BALKANSKY		Physique (M.P.C.).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	MALGRANGE	T	Techn. math. de la Phys.	LE CORRE	T	Électricité.
BERTIN	T	Electronique (Orsay)	OLIVIER		Anthropologie.	DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay).
BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).	GOURDIN		Phys. théor. des Hautes Énergies (Orsay).
M ^{me} COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.	BLANC-LAPIERRE ..	T	Phys. E.N.S. (Orsay).	LEHMANN	T	Phys. exp. des Hautes Énergies (Orsay).
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.	CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).	NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
FRANC	T	Biol. animale (P.C.B.).	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).	ECHALIER		Biologie animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	SAMUEL	T	Mathématiques E.N.S. féminine.	BARRAUD		Physiologie cellulaire.
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale.	KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).	LIORÉ		Physiologie végét. (Orsay).
ACHER	T	Chimie biol. (Orsay).	THIRY	T	Mécanique céleste.	DARS		Géologie struc. et géol. appliquée.
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).	ABELES		Physique (S.P.C.N.).	CAMEFORT	T	Botanique (agrégation).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).	AMAT	T	Physique (P.C.B.).	VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.	ATUBOIN	T	Géologie.	BLAQUIÈRE		Electronique (Orsay).
BOURREAU	T	Botanique.	M ^{me} BENOIT-GUEU- TAL	T	Phys. nucléaire et radioactivité (Orsay).	ARNOU	T	Physique théorique.
D. CURIE	T	Physique (M.G.P.).	BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).	TATIBOUET	T	Chimie (C.S.U., Orléans).
DURAND-DELGA ...	T	Géologie.	BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.).	MALLIAVIN	T	Mathématiques propé. (Orsay).
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).	BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).	GAUDEMAR		Chimie propé.
			CHABBAL	T	Physique M.G.P. (Orsay).	PEREZ Y JORBA ...		Phys. exp. des Hautes Énergies (Orsay).
			DEHEUVELS	T	Mathématique propé.	DAVID	T	Chimie (Agrég., Orsay).
						BROUSSE	T	Mécanique théorique.

Secrétaire Général R. POULLAIN.



Nous tenons à exprimer à M. F. Trombe, Directeur de Recherches au C. N. R. S., Directeur du Laboratoire des Terres Rares, Directeur du Laboratoire de l'Énergie Solaire de Montlouis, notre profonde et respectueuse gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et pour la sollicitude bienveillante avec laquelle il a constamment guidé nos recherches. Nous remercions également Mme F. Gaumemann, Maître de Recherches au C. N. R. S., dont les conseils avisés nous ont été très utiles.

Nos remerciements vont également à tout le personnel du Laboratoire des Terres Rares et du Laboratoire de l'Énergie Solaire de Montlouis, dont nous avons pu apprécier l'amicale collaboration.

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE
(Directeur F. TROMBE)
Citadelle de Montlouis (Pyrénées-Orientales)

DÉPLACEMENT DES TERRES RARES ET DE L'YTTRIUM DE LEURS HALOGÉNURES PAR LE MAGNÉSIUM PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ALLIAGES MAGNÉSIUM-YTTRIUM

Par

PAUL CARO

INTRODUCTION

Cette étude a été commencée dans le but essentiel de préparer des alliages de magnésium et d'yttrium destinés à établir le système binaire encore inconnu à l'époque. La méthode la plus commode pour préparer ces alliages est celle qui a été expérimentée avec succès par Trombe et Mahn pour les magnésium-terres rares et qui consiste à déplacer l'yttrium par le magnésium liquide de ses halogénures fondus ou dissous dans un bain de sel aux environs de 800° C. Une méthode directe d'addition est, en effet, impraticable, à moins d'opérer sous pression parce que le point de fusion de l'yttrium (1 547° C) est beaucoup plus élevé que le point d'ébullition du magnésium (1 250° C), d'autre part l'yttrium solide ne se dissout pas dans un bain de magnésium liquide.

Les premiers alliages que j'ai fabriqués montraient des teneurs en yttrium nettement plus faibles que celles obtenues par la même méthode pour les terres rares (1 à 2 p. 100 pour Y au lieu de 20 à 30 p. 100 pour Gd par exemple). Cette constatation m'a amené à étudier théoriquement les conditions de l'équilibre :



en fonction des données thermodynamiques et électrochimiques de la littérature, d'une part pour les éléments des terres rares à partir des expériences de Trombe et Mahn, d'autre part, à partir de mes propres expériences pour l'yttrium. Le diagramme d'état Mg — Y ayant été publié par les chercheurs russes et américains au cours de mon travail, j'ai étudié plus particulièrement les diverses conditions de préparation des alliages à faible teneur en yttrium. Ces alliages présentent, par ailleurs, un grand intérêt au point de vue industriel et sont susceptibles d'utilisation dans les industries aéronautiques.

J'ai également mis au point une méthode de distillation du magnésium conduisant sans l'intervention d'opérations sous pression, à des alliages de titres plus élevés et, éventuellement, à l'yttrium pur. Des conditions opératoires diverses m'ont permis de réaliser cette concentration en maintenant une phase métallique liquide ou solide.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE THÉORIQUE DU DÉPLACEMENT DES TERRES RARES
DE LEURS HALOGÉNURES PAR LE MAGNÉSIUM

L'application des principes de la thermodynamique aux opérations métallurgiques permet de prévoir le sens et l'étendue des réactions de déplacement. Si l'on dispose de suffisamment de données, il est possible d'obtenir des indications quantitatives sur les rendements. La notion classique de variation d'énergie libre permet dans le cas d'une réaction d'équilibre, de calculer les proportions en masse des constituants. Pour une réaction :



la variation d'énergie libre est donnée par :

$$(2) \quad \Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{A_D \cdot A_E}{A_B^b \cdot A_C^c}$$

ΔF^0 = variation d'énergie libre standard,

A_i = activité des constituants i ,

T = Température absolue,

R = constante des gaz.

Le critère, pour obtenir une réaction spontanée de la gauche vers la droite à température et pression constantes, est une valeur négative pour la variation d'énergie libre ΔF .

L'expression (2) peut se décomposer d'une façon plus précise en :

$$(3) \quad \Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{N_D^d \cdot N_E^e}{N_B^b \cdot N_C^c} + RT \ln \frac{f_D^d \cdot f_E^e}{f_B^b \cdot f_C^c}$$

N = fractions molaires,

f = coefficients d'activité.

Lorsqu'une réaction atteint un état d'équilibre thermodynamique à température et pression constantes, ΔF devient égal à zéro, et l'équation (2) se réduit à :

$$(4) \quad \Delta F^0 = - RT \ln \left[\frac{A_D^d \cdot A_E^e}{A_B^b \cdot A_C^c} \right]$$

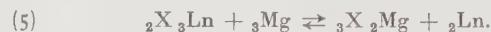
Le terme entre crochets est la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ de la réaction.

La variation d'énergie libre standard d'une réaction peut être calculée à partir des valeurs thermodyna-

miques fondamentales de chacun des constituants : l'enthalpie de formation à 298° K : ΔH_{298}^0 , l'entropie standard à 298° K : S_{298}^0 ; la capacité calorifique C_p en fonction de la température, et les enthalpies de transition, fusion, vaporisation et sublimation.

Il existe des tables qui donnent ces différentes valeurs pour de nombreux composés en fonction de la température. Il est alors possible de calculer ΔF^0 pour une réaction donnée et partant, la constante d'équilibre théorique qui permet elle-même d'atteindre les fractions molaires si les coefficients d'activité sont connus.

J'ai appliqué ces principes aux réactions d'échange du magnésium avec les halogénures de terres rares et d'yttrium :



Cet équilibre est intéressant à étudier pour la fabrication d'alliages magnésium-terres rares.

J'ai calculé à partir des tables les constantes d'équilibre théoriques pour plusieurs terres rares, ceci dans le but de comparer les valeurs obtenues à celles déduites des expériences de Trombe et Mahn [1] à [4], ainsi que des miennes pour l'yttrium. Les constantes d'équilibre s'obtiennent à partir des énergies libres de formation des halogénures de terres rares et de magnésium. J'ai donc recherché dans la littérature les valeurs les plus précises pour ces données. Les tables les plus récentes sont celles de Brewer [5] et de Glassner [6]. Les premières donnent les valeurs de ΔH_{298} en kcal/mole, et la fonction $\left(\frac{\Delta F - \Delta H_{298}}{T} \right)$ en cal/° K. Elles sont obtenues à partir de mesures déjà anciennes (7) (8) (9), de chaleurs de dissolution. La précision est de l'ordre de 2 à 3 kcal d'après l'auteur.

Les tables de Glassner donnent des valeurs de ΔH_{298} qui sont souvent les mêmes que celles de Brewer, et $\Delta F - \Delta H_{298}$ en fonction de la température au moyen d'expressions tirées de la variation de la chaleur spécifique. Les valeurs expérimentales choisies sont en général plus récentes que celles de Brewer [24] à [27].

J'ai pu également utiliser, pour certains halogénures de terres rares, des valeurs très précises de Spedding et Flynn [10] pour la chaleur de formation (précision sur ΔH^0 : $\pm 0,2$ kcal).

Le tableau I reproduit les valeurs pour quelques chlorures de terres rares.

TABLEAU I

Tableau des valeurs de ΔH_{298} en kilocalories pour quelques chlorures de terres rares suivant Brewer, Glassner et Spedding.

	Brewer	Glassner	Spedding
Cl_3La	264 ± 2	255,68	$255,91 \pm 0,2$
Cl_3Ce	260 ± 1	252,84	
Cl_3Nd	254 ± 1	245,62	
Cl_3Gd	245 ± 1		240,09
Cl_3Y	235 ± 3	235	232,69

TABLEAU I bis

Comparaison des valeurs du terme $\frac{\Delta F - \Delta H_{298}}{T}$ en cal/K°.

°K	Cl_3La		Cl_3Nd		Cl_3Y	
	Brewer	Glassner	Brewer	Glassner	Brewer	Glassner
500°	56	57,6	55	56,2	53	51,5
1 000°	55	53,8	53	55,9	49	49
1 500°	50	47,5	48	52,2	46	43,1

Pour le chlorure de magnésium il existe un très bon accord entre les auteurs et on peut estimer que l'énergie libre de formation est connue à ± 1 kcal à toutes les températures. Par contre il y a des divergences considérables en ce qui concerne le fluorure de magnésium. Ces divergences proviennent des incertitudes d'appréciation sur les variations de la chaleur spécifique avec la température. Les auteurs sont d'accord cependant pour estimer la chaleur de formation à 298° K comme égale à 263,5 kcal ± 1 kcal. Le tableau II montre les valeurs de ΔF à diverses températures selon les auteurs [11] à [19].

TABLEAU II

Tableau des valeurs de ΔF pour $\text{F}_2 \text{ Mg}$ (en kcal).

T °K	Brewer	Glassner	Kellog
300°	-251,6	-250,8	
500°	-244	-243	-231
1 000°	-225,6	-222	-211
1 500°	-207	-199	-184

J'ai reporté sur les figures 1 et 2 les courbes représentant la variation d'énergie libre des chlorures et

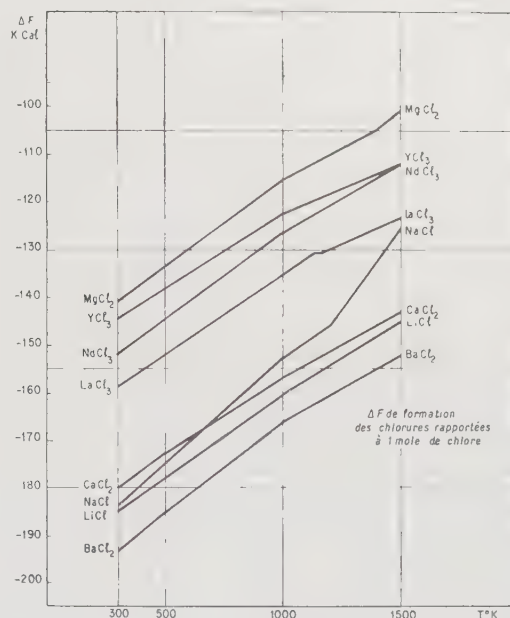


FIG. 1.

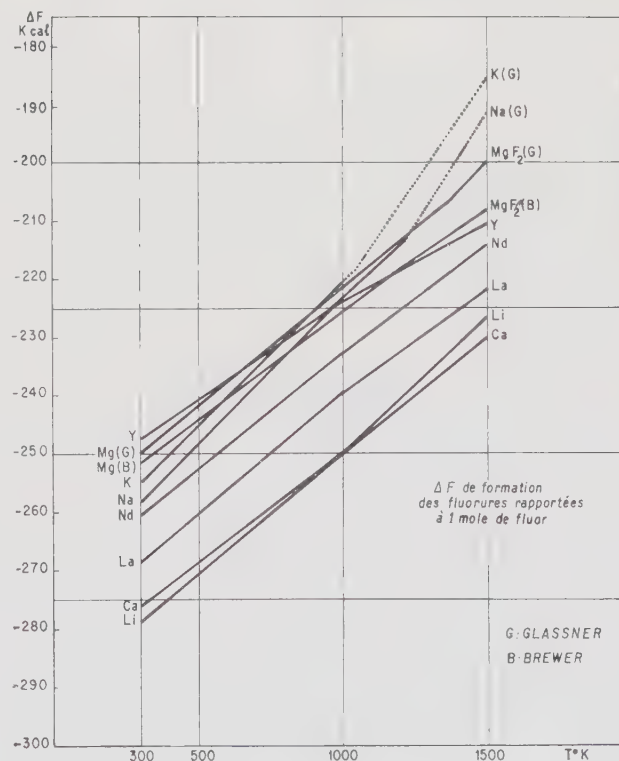
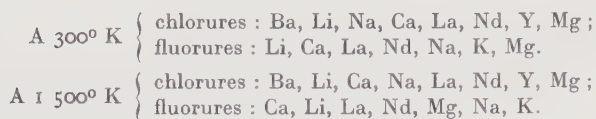


FIG. 2.

fluorures en fonction de la température. En principe, un métal qui a plus d'affinité pour un halogène qu'un autre déplace celui-ci du sel correspondant. Sur nos

diagrammes les sels les plus stables sont ceux dont la courbe est située le plus bas. L'ordre des stabilités est le suivant :



Un métal déplace théoriquement de leurs sels les métaux dont les courbes sont situées au-dessus de la sienne [19] à [21].

Il est visible sur ces graphiques que l'on peut *a priori* considérer les chlorures de terres rares comme plus stables que le chlorure de magnésium. On doit donc s'attendre à une réaction d'équilibre très déplacée du côté du sel rare. Pour les fluorures l'incertitude est grande, mais l'équilibre semble plus favorable à la libération du métal rare.

J'ai reproduit dans le tableau III les constantes d'équilibres théoriques calculées pour quelques chlorures rares. La précision est de l'ordre d'un facteur 40 près à 1 000° K. Il est visible que la réaction inverse de (5) :



sera, *a priori*, spontanée, et de fait elle a été employée pour plusieurs applications, en particulier l'extraction des isotopes radioactifs des terres rares qui sont des « poisons » du bismuth fondu utilisé comme fluide dans les réacteurs atomiques (22). De même, le plutonium — dont les propriétés sont voisines de celles des terres rares — a été extrait d'un bain U — Pu au moyen de $\text{Cl}_2 \text{Mg}$ fondu.

TABLEAU III

Déplacement des terres rares de leurs chlorures.
Constantes d'équilibre théorique.

K_{eq}	500° K	1 000° K	1 500° K
${}_2\text{Cl}_3 \text{La} + {}_2\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{Cl}_2 \text{Mg} + {}_2\text{La}$	$1,6.10^{-25}$	10^{-18}	$2,4.10^{-10}$
${}_2\text{Cl}_3 \text{Nd} + {}_2\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{Cl}_2 \text{Mg} + {}_2\text{Nd}$	$7,6.10^{-16}$	3.10^{-8}	$2,5.10^{-5}$
${}_2\text{Cl}_3 \text{Gd} + {}_2\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{Cl}_2 \text{Mg} + {}_2\text{Gd}$	2.10^{-12}	2.10^{-8}	2.10^{-6}
${}_2\text{Cl}_3 \text{Y} + {}_2\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{Cl}_2 \text{Mg} + {}_2\text{Y}$	2.10^{-6}	$1,3.10^{-5}$	$1,2.10^{-5}$

Le tableau IV reproduit les constantes d'équilibre calculées pour la réaction d'échange des fluorures.

TABLEAU IV

Déplacement des terres rares de leurs fluorures.
Constantes d'équilibre (selon Glassner).

K_{eq}	500° K	1 000° K	1 500° K
${}_2\text{F}_3 \text{La} + {}_3\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{F}_2 \text{Mg} + {}_2\text{La}$	10^{-24}	8.10^{-14}	10^{-11}
${}_2\text{F}_3 \text{Nd} + {}_3\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{F}_2 \text{Mg} + {}_2\text{Nd}$	2.10^{-6}	3.10^{-11}	$6,5.10^{-10}$
${}_2\text{F}_3 \text{Y} + {}_3\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{F}_2 \text{Mg} + {}_2\text{Y}$	10^{-4}	$5,6.10^{-6}$	$7,6.10^{-7}$

TABLEAU IV bis

Déplacement des terres rares de leurs fluorures.
Constantes d'équilibre d'après Brewer.

K_{eq}	500° K	1 000° K	1 500° K
${}_2\text{F}_3 \text{La} + {}_3\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{F}_2 \text{Mg} + {}_2\text{La}$	2.10^{-22}	4.10^{-10}	4.10^{-4}
${}_2\text{F}_3 \text{Nd} + {}_3\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{F}_2 \text{Mg} + {}_2\text{Nd}$	10^{-12}	4.10^{-5}	6.10^{-4}
${}_2\text{F}_3 \text{Y} + {}_3\text{Mg} \rightleftharpoons {}_3\text{F}_2 \text{Mg} + {}_2\text{Y}$	0,13	0,5	0,19

Les expériences de Trombe et Mahn montrent qu'il est possible d'obtenir des alliages magnésium-terres rares par échange avec les halogénures bien que les valeurs présentées ci-dessus conduisent à des conclusions nettement inverses. J'ai étudié quantitativement ces expériences de façon à calculer les constantes d'équilibre réelles en tenant compte du contexte expérimental, c'est-à-dire du fait que les chlorures et les fluorures doivent pratiquement être dissous dans un bain de sels inertes pour réaliser l'échange.

La confrontation des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques permet de mettre en évidence l'importance de la notion de coefficient d'activité appliquée à des équilibres de ce genre en milieu complexe.

CHAPITRE II

**ÉTUDE PRATIQUE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.
APPLICATION AUX EXPÉRIENCES DE TROMBE ET MAHN**

Les alliages magnésium-terres rares préparés par Trombe et Mahn étaient obtenus entre 700° et 900° C par contact entre un sel rare dissous dans un bain à base de chlorures alcalins et le magnésium fondu. Les conditions opératoires sont exposées tableau V ainsi que les résultats. Les principales conclusions de ces expériences sont les suivantes :

a) Échange chlorures/Mg. — Les alliages titrent jusqu'à 11 p. 100 en poids de néodyme et 12 p. 100 de gadolinium.

Il existe un maximum de déplacement en fonction de la température qui est située vers 800° C. Le titre maximum et l'homogénéité des alliages obtenus dépendent peu du temps de contact. Il existe entre le magnésium et les chlorures rares une réaction d'équilibre.

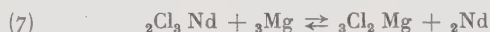
b) Échange fluorures/Mg. — Les alliages titrent au maximum :

— Lanthane.	16 p. 100
— Cérium	9 »
— Praséodyme	23 »
— Néodyme	24 »
— Samarium	1 »
— Gadolinium	29 »
— Métal mixte de terres cériques .	20 »

Le titre de l'alliage augmente avec la concentration en fluorure rare. Le rendement et le titre diminuent quand la température s'élève au-dessus de 800° C. Le titre augmente avec le numéro atomique, exception faite pour le samarium.

J'ai choisi pour le calcul de la constante d'équilibre les essais qui donnent des alliages de titre homogène et pour lesquels les conditions opératoires sont les mieux définies. Ces essais portent sur les chlorures de néodyme et de gadolinium (tableau V). Il est important de préciser que l'on peut considérer ces expériences comme représentant l'équilibre. En effet l'influence du temps est négligeable et Ginell [28] a montré que l'équilibre du système $\text{Cl}_2 \text{ Mg} / \text{lanthanides}$ était atteint en quelques minutes.

La constante d'équilibre de l'échange :



est donnée par :

$$(8) \quad K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}_{\text{Cl}_2 \text{ Mg}}]^3 [\text{A}_{\text{Nd}}]^2}{[\text{A}_{\text{Mg}}]^3 [\text{A}_{\text{Cl}_3 \text{ Nd}}]^2}.$$

A représentant les activités, ou :

$$(9) \quad K_{\text{eq}} = \frac{[\text{N}_{\text{Cl}_2 \text{ Mg}}]^3 \times [\text{N}_{\text{Nd}}]^2}{[\text{N}_{\text{Mg}}]^3 \times [\text{N}_{\text{Cl}_3 \text{ Nd}}]^2} \times \frac{(f_{\text{Cl}_2 \text{ Mg}})^3 \times (f_{\text{Nd}})^2}{(f_{\text{Mg}})^3 \times (f_{\text{Cl}_3 \text{ Nd}})^2}.$$

Les fractions molaires à l'équilibre des produits en

TABLEAU V

Essai n°	Matières premières		Température (° C)	p. 100 Nd dans alliage		Rendement (p. 100)
				Partie inférieure	Partie supérieure	
3	Mg	$\text{Cl}_3 \text{ Nd}$				
18	25 g	25 g à 30 p. 100 ClK	805	11	10,7	27
10	25	25 g $\text{Cl}_3 \text{ Nd} - \text{Cl}_2 \text{ Mg}$	—	2,0	1,9	5
20	25	25 g à 30 p. 100 ClK	700	9,6	8,8	24
	25	25 g à 60 p. 100 ClK — ClNa + 25 g ClK ++ ClNa	805	9,37	9,32	42
				p. 100 Gd dans alliage		
15	Mg	$\text{Cl}_3 \text{ Gd}$				
	25 g	25 g à 60 p. 100 eutectique ClK — ClNa	708	8,7	8,5	39
11	25	25 g à 60 p. 100 eutectique ClK — ClNa	765	10,5	10,4	47
14	25	25 g à 60 p. 100 eutectique ClK — ClNa	870	8,0	7,9	36
16	25	25 g à 60 p. 100 eutectique ClK — ClNa + 25 g eutectique ClK — ClNa	765	12,1	10,6	51,5

jeu peuvent être calculées d'après les résultats des expériences exposées ci-dessus. On admettra pour ce calcul que la quantité de terre rare passée dans le magnésium correspond à la quantité stœchiométrique de sel rare détruit entraînant la formation correspondante de Cl_2Mg suivant l'équation (7). Il n'y a pas, en effet, de dosage dans le bain de sel du Cl_3Nd et du Cl_2Mg .

Les fractions molaires seront calculées en fonction de toutes les molécules présentes dans la phase considérée et, en particulier, celles représentant le sel inerte diluant.

Pour que l'équation (7) représentant la réaction soit absolument valable, il faut être sûr :

1° qu'il n'y a pas de réaction du magnésium avec les sels diluants ;

2° qu'il n'y a pas de réaction de la terre rare avec les sels diluants.

L'étude générale a montré que les chlorures de sodium et de potassium étaient nettement plus stables que Cl_2Mg ; par conséquent, le déplacement du sodium et du potassium de leurs sels et leur passage dans la phase métallique sont nettement improbables d'autant plus que ces métaux sont complètement insolubles dans le magnésium.

L'étude des possibilités de déplacement du sodium et du potassium de leurs chlorures par les terres rares a été faite par Ginell [28] :

On ne trouve pas de sodium et de potassium dans les phases métalliques contenant des terres rares mises en présence de ClNa et ClK fondus, la phase saline ne contient pas non plus de terres rares.

Dans les conditions expérimentales envisagées la seule réaction qui peut se produire est la réaction (7) ; par conséquent, on peut considérer que les fractions molaires $[\text{N}_{\text{Cl}_2\text{Mg}}]$ et $[\text{N}_{\text{Cl}_3\text{Nd}}]$ sont connues à partir de $[\text{N}_{\text{Nd}}]$ dans l'alliage. L'activité du métal rare étant la même dans les deux phases est égale à $[\text{N}_{\text{Nd}}] \times f_{\text{Nd}}$ (dans l'alliage). L'activité du magnésium présent pratiquement à l'état pur est prise égale à 1.

Il reste comme inconnues pour la résolution de l'équation (9) ($f_{\text{Cl}_2\text{Mg}}$) et ($f_{\text{Cl}_3\text{Nd}}$) dans le bain de sel et (f_{Nd}) dans le magnésium.

I. Évaluation des coefficients d'activité

Le bain de sel utilisé est constitué par un mélange $\text{ClK} - \text{ClNa}$, auquel on ajoute du sel rare et il se forme par la réaction du Cl_2Mg . Nous avons donc 4 sels en présence.

1) Le coefficient d'activité du Cl_2Mg a été mesuré dans divers milieux :

— par Neil [29] dans le sel ternaire eutectique Cl_2Mg , ClNa , ClK à 800° C :

$$f_{\text{Cl}_2\text{Mg}} = 0,34$$

— par Markov [30] dans les systèmes binaires $\text{Cl}_2\text{Mg} - \text{ClK}$ et $\text{Cl}_2\text{Mg} - \text{ClNa}$, $f_{\text{Cl}_2\text{Mg}}$ est égal respectivement à 0,17 et 0,78 ;

— par Yang et Hudson [31] dans le mélange fondu eutectique $\text{ClLi} - \text{ClK}$. Pour une fraction molaire de 0,10 :

$$f_{\text{Cl}_2\text{Mg}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ à } 800^\circ \text{K.}$$

Les mesures de ces auteurs sont précises et s'appliquent à un intervalle de concentration de l'ordre de 0,01 N à 0,1 N, aux environs de 800° K.

Plusieurs auteurs [32] [33] ont montré que le coefficient d'activité du Cl_2Mg diminuait régulièrement avec la croissance du rayon ionique du métal alcalin du sel associé. Il résulte de leurs observations que les valeurs de $f_{\text{Cl}_2\text{Mg}}$ mesurées par exemple pour le milieu $\text{ClLi} - \text{ClK}$ pourront pratiquement s'appliquer aux systèmes $\text{Cl}_2\text{Mg} - \text{ClK}$, ou $\text{Cl}_2\text{Mg} - \text{ClK} - \text{ClNa}$, l'influence du ClK étant de beaucoup prépondérante dans le mécanisme de formation de complexes que traduit la diminution du coefficient d'activité.

L'influence des sels rares sur ce coefficient sera réduite et bien inférieure à celle des sels alcalins ; en effet les systèmes $\text{Cl}_3\text{Ce} - \text{Cl}_2\text{Mg}$, $\text{Cl}_3\text{Ce} - \text{Cl}_2\text{Mg} - \text{ClK}$ et $\text{Cl}_3\text{Nd} - \text{Cl}_2\text{Mg}$ étudiés par Soun In'tchou et Morozoff [34] n'indiquent pas la formation de composés mixtes Cl_2Mg sel rare. La limitation d'activité proviendra principalement des sels alcalins et surtout du chlorure de potassium.

2) Le coefficient d'activité du sel rare. — W. Ginell dans son étude [28] prend le coefficient d'activité de Cl_3Gd dans l'eutectique binaire $\text{ClLi} - \text{ClK}$ comme égal à 0,3 dans l'intervalle de concentration en fractions molaires de $2 \cdot 10^{-2}$ à $7 \cdot 10^{-3}$. Il estime que le sel ternaire contenant Cl_2Mg doit être moins idéal que le binaire $\text{ClLi} - \text{ClK}$ et adopte pour les chlorures de terres rares un coefficient d'activité de 0,1.

Nous avons pu, grâce à une étude de Yang et Hudson [31], calculer de façon plus précise le coefficient d'activité des chlorures de terres rares dans l'eutectique $\text{ClLi} - \text{ClK}$. Ces auteurs ont mesuré le potentiel minimum nécessaire pour la décomposition électrolytique d'un chlorure fondu, lequel, en raison de sa faible polarisation est voisin du potentiel d'électrode à l'équilibre E d'une cellule galvanique métal-chlore. Si les produits de décomposition sont le métal pur M et le chlore à la pression de p atm, on a :

$$(10) \quad E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{MCl}_n}}{p^{n/2} \text{Cl}_2}.$$

Puisque E^0 (potentiel d'électrode standard de MCl_n) est une constante à une température donnée, la variation de E avec le bain électrolytique est grandement contrôlée par l'effet de ce bain sur l'activité du chlorure a_{MCl_n} .

Par ailleurs, le potentiel d'une cellule réversible

(c'est-à-dire à l'équilibre) est relié au changement d'énergie libre ΔF de la réaction qui se produit à température et pressions constantes par l'équation :

$$(11) \quad \Delta F = - N F E^0$$

ou E^0 est la force électromotrice, N le nombre de faradays F nécessaires pour la réaction.

Au moyen des valeurs de ΔF établies chapitre I^{er}, il a été possible de calculer les coefficients d'activité des chlorures de terres rares dans l'eutectique fondu $\text{ClLi} - \text{ClK}$.

Le potentiel théorique a été obtenu par la formule (11) avec :

$$N = 3,$$

$$F = 23\,070 \text{ cal/volt}^{-1}/\text{g/équivalent}^{-1},$$

ΔF étant en calories, ce qui donne E^0 en volts.

Les activités sont ensuite calculées au moyen de l'expression (10), E et E^0 sont en volts :

$$F = 96\,500 \text{ coulombs/g/équivalent}^{-1};$$

$R = 8,313 \text{ volts/coulombs/deg}^{-1}/\text{mol}^{-1}$. On a finalement :

$$(12) \quad E = E^0 - 1,984 \times 10^{-4} \frac{T}{3} \log \frac{a_{\text{MCl}_2}}{p^{3/2}\text{Cl}_2}.$$

Les auteurs ont mesuré E et p_{Cl_2} .

Ces valeurs et les coefficients d'activité qui en sont déduits sont donnés tableaux VI à IX.

TABLEAU VI. — Coefficient d'activité de Cl_3La dans l'eutectique $\text{ClK} - \text{ClLi}$.

Fractions molaires NCl_3La	T° K	Pression Cl_2 atm.	E observé (volts)	E^0 théorique (volts)	$a_{\text{Cl}_3\text{La}}$	$f_{\text{Cl}_3\text{La}}$
0,0058	774	0,971	3,2067	3,077	0,00306	0,527
	774		3,2055	3,077	0,00323	0,557
	794		3,1948	3,062	0,00309	0,533
	811		3,1857	3,050	0,00308	0,531
0,0106	764	0,975	3,1959	3,084	0,00632	0,594
	769		3,1932	3,083	0,00706	0,666
	791		3,1760	3,063	0,00656	0,619
	819		3,1625	3,048	0,00798	0,753
0,0167	777	0,973	3,1788	3,076	0,0104	0,623
	798		3,1664	3,061	0,0189	0,629
	811		3,1562	3,050	0,0109	0,653
0,0253	765	0,980	3,1713	3,0831	0,0189	0,747
	769		3,1607	3,0826	0,0209	0,826
	784		3,1615	3,0720	0,0194	0,767
	817		3,1394	3,0488	0,0217	0,856

TABLEAU VII. — Coefficient d'activité de Cl_3Nd dans l'eutectique $\text{ClK} - \text{ClLi}$.

Fractions molaires NCl_3Nd	T° K	Pression Cl_2 atm.	E observé (volts)	E^0 théorique (volts)	$a_{\text{Cl}_3\text{Nd}}$	$f_{\text{Cl}_3\text{Nd}} \times 10^3$
0,0021	780	0,977	3,1689	2,9174	$1,38 \cdot 10^{-5}$	6,57
	785		3,1660	2,9134	1,40	6,67
	790		3,1642	2,9094	1,37	6,52
	799		3,1597	2,9022	1,38	6,57
	815		3,1529	2,8902	1,38	6,57
0,0046	774	0,952	3,1567	2,9222	$2,70 \cdot 10^{-5}$	5,87
	801		3,1430	2,9006	2,73	5,93
	817		3,1370	2,8877	2,49	5,41
0,0087	776	0,974	3,1418	2,9206	$5,08 \cdot 10^{-5}$	5,84
	789		3,1346	2,9102	5,21	5,99
	797		3,1297	2,9038	5,38	6,18
	803		3,1267	2,8990	5,35	6,15
	821		3,1143	2,8845	6,07	6,98
0,0308	770	0,978	3,1081	2,9255	$2,67 \cdot 10^{-4}$	8,67
	787		3,0931	2,9118	3,40	11,0
	817		3,0637	2,8877	5,70	18,5

TABLEAU VIII

Coefficient d'activité de Cl_3Gd dans l'eutectique $\text{ClK} - \text{ClLi}$.

Fractions molaires NCl_3Gd	T° K	Pression Cl_2 atm.	E observé (volts)	E° théorique (volts)	$\text{Cl}_3\text{Gd}^a \times 10^5$	$\text{Cl}_3\text{Gd}^f \times 10^8$
0,00684	764	0,955	3,1199	2,9014	4,83	7,1
	793		3,1057	2,8819	5,52	8,1
	817		3,0917	2,8658	6,73	9,8
0,0152	767	0,972	3,1025	2,8994	10,3	6,8
	769		3,1006	2,8981	10,9	7,2
	787		3,0911	2,8859	11,9	7,8
	814		3,0768	2,8678	8,92	5,9
0,0200	762	0,979	3,0997	2,9028	12,8	6,4
	787		3,0854	2,8859	15,2	6,4
	819		3,0672	2,8645	18,7	9,3

TABLEAU IX

Coefficient d'activité de Cl_3Y dans l'eutectique $\text{ClK} - \text{ClLi}$.

Fractions molaires NCl_3Y	T° K	Pression Cl_2 atm.	E observé (volts)	E° théorique (volts)	$\text{Cl}_3\text{Y}^a \times 10^8$	$\text{Cl}_3\text{Y}^f \times 10^6$
0,0044	771	0,971	3,1931	2,7974	1,8	4,1
	791		3,1820	2,7834	2,5	5,7
	814		3,1683	2,7674	3,7	8,4
0,0101	764	0,977	3,1825	2,8023	3,1	3,1
	776		3,1735	2,7939	4,1	4,1
	820		3,1449	2,7633	9,5	9,5
0,0125	773	0,963	3,1722	2,7900	4,5	3,6
	788		3,1611	2,7869	6,5	5,2
	813		3,1423	2,7681	11,5	9
0,0207	782	0,976	3,1354	2,7897	18,7	9
	801		3,1237	2,7765	29	14
	825		3,1050	2,7598	49	24

Les résultats sont très intéressants car ils font apparaître des différences considérables entre les terres rares.

— Le lanthane est peu complexé, son coefficient d'activité varie de 0,5 à 0,85 pour des fractions molaires de $5 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ et des températures de 770° à 820° K (tableau VI).

— Le néodyme et le gadolinium ont des coefficients voisins :

$f_{\text{Cl}_3\text{Nd}} = 7 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ pour des fractions molaires de $2 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-2}$;

$f_{\text{Cl}_3\text{Gd}} = 7 \cdot 10^{-3}$ à $9 \cdot 10^{-3}$ pour des fractions molaires de $6 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$.

— L'yttrium est beaucoup plus complexé :

$f_{\text{Cl}_3\text{Y}} = 3 \cdot 10^{-6}$ à $3 \cdot 10^{-5}$ pour des fractions molaires de $4 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$.

L'interaction entre les ions du soluté et ceux du

solvant est donc plus forte à mesure que l'on passe du lanthane au néodyme, gadolinium et yttrium.

En vertu des considérations de Goldschmidt [35] sur le pouvoir polarisant des ions, on peut estimer que les résultats énoncés ci-dessus pour le système $\text{ClK} - \text{ClLi}$, s'appliqueront sensiblement au système $\text{ClK} - \text{ClNa}$, la perturbation introduite par l'ion potassium étant prééminente. Nous adopterons des valeurs extrapolées d'après les mesures de Yang et Hudson pour les calculs relatifs aux expériences de Trombe et Mahn.

3° Le coefficient d'activité du métal rare dans l'alliage fondu. — Les métaux des terres rares appartiennent comme le magnésium à la catégorie des métaux vrais [36], les différences de rayons atomiques par rapport au magnésium sont de 12 p. 100 pour l'yttrium

et de 17 p. 100 pour le lanthane. Il n'existe pas d'affinité chimique entre eux et les valeurs des électronégativités sont du même ordre. *A priori*, on peut considérer l'alliage fondu magnésium-terres rares (ou yttrium) comme un liquide sensiblement idéal et pour lequel (f_{Ln}) peut être pris égal à 1.

II. Calcul des constantes d'équilibre réelles

Les résultats du calcul de la constante d'équilibre réelle selon l'équation (9) sont rassemblés tableau X.

TABLEAU X

Échange $Cl_3 Nd - Mg$				
Essais . . .	n° 3	n° 18	n° 10	n° 20
N_{Mg}	I	I	I	I
N_{Nd} dans Mg	0,0201	0,00343	0,0168	0,0171
$N_{Cl_2 Mg}$	0,154	0,55	0,137	0,0293
$N_{Cl_3 Nd}$	0,277	0,45	0,290	0,0269
$f. Mg$	I	I	I	I
$f. Nd$ dans Mg	I	I	I	I
$f. Cl_2 Mg$	0,05	0,8	0,04	0,03
$f. Cl_3 Nd$	0,1	0,8	0,1	0,06
$T^o K.$	1 075.	1 078.	973.	1 078.
$\log_{10} K_{eq}$ calculé . .	- 6,62	- 4,50	- 7,32	- 7,12
$\log_{10} K_{eq}$ théorique .	- 6,73	- 6,73	- 7,60	- 6,73

Échange $Cl_3 Gd - Mg$				
Essais . . .	n° 15	n° 11	n° 14	n° 16
N_{Mg}	I	I	I	I
N_{Gd} dans Mg	0,0144	0,0175	0,0132	0,0194
$N_{Cl_2 Mg}$	0,0821	0,0982	0,0759	0,0453
$N_{Cl_3 Gd}$	0,0854	0,0739	0,0900	0,0284
$f. Mg$	I	I	I	I
$f. Gd$ dans Mg	I	I	I	I
$f. Cl_2 Mg$	0,04	0,05	0,06	0,04
$f. Cl_3 Gd$	0,1	0,1	0,1	0,03
$T^o K.$	981.	1 038.	1 143.	1 038.
$\log_{10} K_{eq}$ calculé . .	- 7,00	- 6,18	- 6,79	- 5,51
$\log_{10} K_{eq}$ théorique .	- 7,89	- 7,28	- 6,73	- 7,28

Un accord tout à fait convenable s'observe entre les valeurs déduites des expériences et celles qui sont calculées d'après les fonctions thermodynamiques. Il est donc possible sur la base de l'équation (9), d'établir des règles pratiques pour la préparation d'alliages magnésium-terres rares ou yttrium.

Il est intéressant de remarquer l'influence des coefficients d'activité. Les rendements seraient bien inférieurs si tous ces coefficients étaient égaux à l'unité.

III. Conditions pratiques pour la fabrication d'alliages magnésium-terres rares, ou yttrium

Nous avons cherché à utiliser l'expression (9) de façon à mettre en évidence les quantités pratiques qui jouent dans la fabrication de l'alliage. Si l'on introduit a moles de $Cl_3 Ln$ dans un bain de sel contenant en tout n moles et si l'on porte au contact de M at/g de magnésium, par réaction, il disparaît Δa moles de $Cl_3 Ln$, il se forme $3/2 \Delta a$ moles de $Cl_2 Mg$ et Δa at/g de Ln . Nous avons exprimé (9) de façon à faire apparaître la concentration de l'alliage sous forme de la fraction molaire N_{Ln} , en fonction des rapports $\frac{M}{a}$ et $\frac{n}{a}$ caractéristiques des conditions initiales de l'opération. Il vient :

$$(13) \quad \frac{27}{8} [N_{Ln}]^5 \left[\frac{M}{a} \right]^3 = \left[1 - N_{Ln} \frac{M}{a} \right]^2 \left[1 + \frac{n}{a} + 1/2 N_{Ln} \frac{M}{a} \right] \frac{K_{eq}}{K_f},$$

L'expression K_f correspond au rapport :

$$\frac{[f. Cl_2 Mg]^3}{[f. Cl_3 Ln]^2}$$

elle est caractéristique des coefficients d'activité.

Les calculs que nous avons effectués d'après les mesures de Yang et Hudson montrent que ce rapport est sensiblement constant sur un grand intervalle de concentration pour un bain à base de chlorure de potassium.

De l'expression (13) il n'est pas possible d'obtenir N_{Ln} sous une forme simple, mais si on considère le domaine des faibles concentrations, on peut négliger N_{Ln} , qui est très faible, dans le second membre, ce qui donne :

$$(14) \quad \log N_{Ln} = - \frac{3}{5} \log \left(\frac{M}{a} \right) + \text{Constante.}$$

Les courbes $\log \frac{M}{a}$ en fonction de $\log N_{Ln}$ seront alors des droites de pente $-5/3$.

Nous avons sur la base de l'expression (13) calculé des abaques pour quelques valeurs des rapports $\frac{n}{a}$ et $\frac{K_{eq}}{K_f}$.

Le premier dépend des conditions opératoires choisies, le second de la nature du sel rare. Les abaques donnent N_{Ln} en fonction de $\frac{M}{a}$. Elles sont représentées figures 3 et 4.

Si l'on veut effectuer une opération sur un sel déterminé à la température T , on établit le rapport $\frac{K_{eq}}{K_f}$ correspondant.

Pour obtenir la composition désirée de l'alliage, on choisira $\frac{M}{a}$ et $\frac{n}{a}$.

Par exemple, si on désire un alliage de concen-

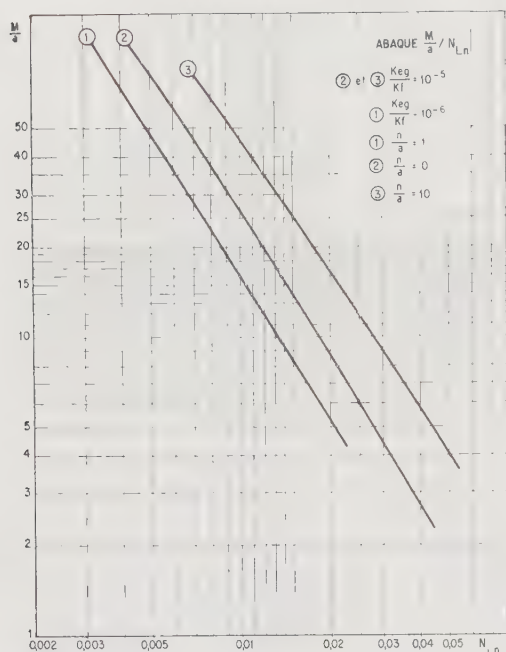


FIG. 3.

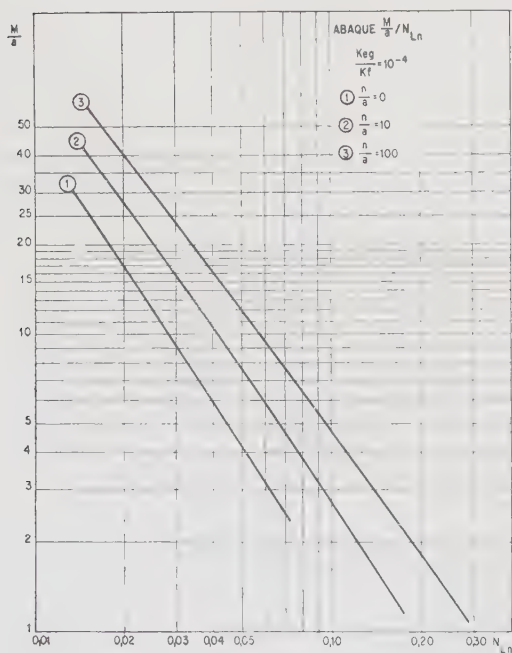


FIG. 4.

tration 0,02 en fraction molaire, soit pour la terre rare alliée $\frac{K_{eq}}{K_f} = 10^{-5}$ pour une dilution du sel rare, $\frac{n}{a} = 10$, on devra prendre : $\frac{M}{a} = 17$.

Supposons que l'on veuille obtenir une certaine quantité d'alliage de composition N_{Ln} . La masse désirée fixe M . Suivant diverses valeurs de a , on obtiendra le nombre de moles de sel diluant n à ajouter. L'influence favorable de la dilution signalée par Trombe et Mahn se voit sur les abaques : pour un même rapport $\frac{M}{a}$ on

obtient un alliage plus concentré quand $\frac{n}{a}$ croît. Pour une quantité fixée de sel rare a , on obtiendra une masse d'alliage de concentration déterminée plus grande en diluant. A dilution supposée infinie, la limite de concentration de l'alliage est $N_{Ln} \frac{M}{a} = 1$, soit $N_{Ln} = \frac{a}{M}$, ce qui exprime que tout le métal rare est passé dans l'alliage.

IV. Comparaison des possibilités de réaction des chlorures rares et du chlorure d'yttrium

L'étude faite dans le premier chapitre et les considérations exposées ci-dessus permettent d'expliquer les différences observées dans le rendement des réactions d'échange entre les terres rares et l'yttrium.

Le tableau XI présente les résultats théoriques prévisibles pour des opérations de fabrication d'alliages menées dans des conditions équivalentes. Nous avons choisi les conditions initiales :

$$\frac{M}{a} = 10 \quad \frac{n}{a} = 10 \quad T = 1000^\circ K$$

et calculé la concentration de l'alliage obtenu pour La, Nd, Gd et Y, d'après nos abaques.

Les conditions énoncées sont sensiblement celles des expériences de Trombe et Mahn. On voit qu'il y a un très bon accord entre les concentrations prévisibles théoriquement et celles observées expérimentalement (11 et 12 p. 100 pour Nd et Gd). Il est frappant de constater que le rendement est beaucoup plus faible pour l'yttrium.

TABLEAU XI

	La	Nd	Gd	Y
K_f	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$\frac{K_{eq}}{K_f}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-9}$
Concentration de l'alliage (p. 100 poids)	8	14,8	12	2,5

V. Calculs et expériences relatifs
à des échanges à contre-courant
entre un bain de sel rare
et des alliages Mg — Zn

Nous avons, à partir de l'équation (9), calculé des formules qui s'appliquent à différents cas de fabrication d'alliage, en particulier à l'emploi d'un système d'échange, qui se rapproche d'une opération à contre-courant. Ceci implique qu'il faut tenir compte de la présence dans le bain de sel de $\text{Cl}_2 \text{Mg}$ provenant d'un échange précédent et de métal rare déjà présent dans l'alliage. L'ensemble se ramène à l'épuisement progressif d'un ou plusieurs bains de sel rare par des charges successives de magnésium. Il est possible au moyen des abaques de calculer les différentes concentrations des alliages obtenus.

L'étude théorique de ce genre de réaction type déplacement à contre-courant, a été appliquée aux résultats d'une expérience non publiée de F. Trombe qui avait pour but de fabriquer du gadolinium par l'intermédiaire des alliages gadolinium-magnésium-zinc enrichis en gadolinium. Son principe était de juxtaposer les phases métalliques et salines fondues dans des équilibres successifs de manière à réaliser schématiquement les échanges obtenus par contre-courant. L'emploi du zinc était nécessaire pour alourdir l'alliage de façon à pouvoir remplacer les bains de sels de façon commode.

Le premier alliage métallique contenait 30 g Zn, 10 g Mg, le second 21 g Mg, 28 g Zn et le troisième 25 g Mg, 25 g Zn. Les charges successives de sel étaient de 25 g $\text{Cl}_3 \text{Gd}$ à 60 p. 100 de l'eutectique $\text{ClK} - \text{ClNa}$. Cinq charges de sels ont été placées sur l'alliage 1. Au cours du premier équilibre sur l'alliage 2, les charges de sel 1 et 2 de l'alliage 1 ont été mélangées, ce qui fait qu'à la fin de l'opération, il y avait 3 alliages et 4 charges de sel traitées.

Après refroidissement, on a constaté une nette différence de composition entre les parties de l'alliage. Elle est attribuée à la ségrégation au refroidissement.

Les résultats de ces expériences qui ne conduisent pas à un enrichissement progressif des phases métalliques en terre rare s'expliquent si l'on applique aux systèmes considérés les mêmes principes de calculs que j'ai utilisés pour interpréter les expériences de Trombe et Mahn. Les expressions sont assez complexes du fait qu'il faut tenir compte de la substitution de l'alliage Mg — Zn au Mg pur. Sans donner tous les détails des calculs — qui sont basés sur l'expression (13) — nous donnons tableau XII l'essentiel des résultats.

Il est remarquable de constater que dans une réaction complexe comme celle qui est décrite précédemment, on peut prévoir d'une manière tout à fait satis-

faisante les concentrations de terre rare que l'on peut obtenir dans la phase métallique.

TABLEAU XII

	Alliage 1	Alliage 2	Alliage 3
p. 100 expérimental fond du lingot .	5,94	7,95	3,6
p. 100 expérimental dessus du lingot.	2,83	3,88	2,96
p. 100 expérimental moyen. . .	4,38	5,91	3,3
p. 100 théorique	5,80	6,76	2,79

	Bain de sel final Alliage 1	Bain de sel final Alliage 2	Bain de sel final Alliage 3	Bain de sel final Alliage 4
p. 100 expérimental $\text{Cl}_3 \text{Gd}$	36,6	31,3	30,9	28,4
p. 100 théorique $\text{Cl}_3 \text{Gd}$ résiduel. .	38	33,1	31,5	27,1

VI. Conclusion

L'étude précédente montre sur quelles bases on peut concevoir la fabrication d'alliages magnésium-terres rares par emploi des chlorures. Elle met en évidence les facteurs fondamentaux de l'équilibre qui affectent le rendement, c'est-à-dire : $\frac{K_{eq}}{K_f}$, $\frac{M}{a}$ et $\frac{n}{a}$. Pour toutes les opérations pratiques, la composition du bain de sel dépend beaucoup des conditions fixées par la technologie du magnésium (flux protecteur, inclusions, etc.). Dans l'ensemble la définition des conditions pratiques de fabrication d'après la méthode que nous avons indiquée ne peut se faire que lorsque l'ensemble des conditions technologiques sont précisées ; celles-ci commandent en effet les valeurs limites inférieures et supérieures que peuvent prendre les variables $\frac{M}{a}$, $\frac{n}{a}$, et $\frac{K_{eq}}{K_f}$.

Nous n'avons pas abordé le problème de l'échange au moyen des fluorures ; il est en effet beaucoup moins simple et nous l'étudions appliqué au cas de l'yttrium dans le chapitre suivant,

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA FABRICATION D'ALLIAGES MAGNÉSIUM-YTTRIUM

L'yttrium, bien qu'il n'appartienne pas à la série des terres rares, accompagne régulièrement ces éléments dans leurs minerais et se sépare avec eux. Ses propriétés chimiques sont très voisines. L'yttrium lui-même est un métal qui fond à $1\,547^{\circ}\text{C}$. Il a été préparé initialement par réduction de son fluorure par le calcium. Actuellement la méthode employée industriellement est la réduction par un alliage mixte $\text{Mg} - \text{Ca}$, suivie d'une distillation [38] [39]. Le point de fusion élevé rend difficile la fabrication d'alliages de magnésium par union directe, à moins d'opérer sous pression. L'yttrium solide n'est pas attaqué par le magnésium liquide. Une méthode d'échange avec un sel fondu est intéressante à étudier pour la préparation d'alliages à faible teneur susceptibles d'applications mécaniques.

I. Préparation des halogénures d'yttrium

a) Le chlorure. — Il est nécessaire de l'obtenir anhydre. Il faut effectuer la déshydratation sous courant de gaz chlorhydrique en deux étapes, d'abord chauffer à 100°C , puis monter lentement à 500°C . Il faut éviter de fondre la masse, qui doit être répartie en couches minces dans des nacelles, de préférence en carbone. Pour accélérer la déshydratation, on ajoute jusqu'à 30 p. 100 en poids de ClK . Le chlorure doit être conservé à l'abri de l'atmosphère.

b) Le fluorure. — Il peut être préparé de plusieurs façons [37]. Nous avons choisi un procédé « humide ». L'oxyde d'yttrium est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique, celle-ci est ensuite évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. Ce liquide est versé dans une solution d'acide fluorhydrique (40 p. 100 FH) contenu dans un matériel en polyvinyle, goutte à goutte en agitant vivement. Le précipité obtenu se rassemble facilement. On le sèche sur plaque plastique à 100°C , puis on le porte à 400° sous vide (15 mm Hg) dans des nacelles en carbone. Le produit correspond sensiblement alors à la formule F_3Y , FH . Pour obtenir F_3Y pur, il faut chauffer jusqu'à 750°C . La principale impureté est l'oxyfluorure quadratique βYOF qui se forme surtout en présence de vapeur d'eau. Le fluorure est très peu sensible à l'humidité atmosphérique et il n'est pas nécessaire de prendre des précautions spéciales pour le conserver.

II. Les flux de protection du magnésium et de ses alliages

La technologie du magnésium nécessite l'emploi de flux de sels fondus pour la protection du métal liquide et durant la coulée. Deux types différents de flux sont utilisés. Pour la protection durant la fusion, on emploie un flux très fluide à base de chlorures. Pour éviter les inclusions à la coulée, il faut employer un flux dit « épaissi ». Il est également à base de chlorures et contient un agent « épaississant » qui augmente la viscosité, soit mécaniquement en donnant une suspension de particules solides dans le flux de base, soit en se dissolvant et en formant par réaction chimique un fin précipité d'une substance insoluble. Les agents « épaississants » d'emploi courant sont F_2Ca , F_2Mg et MgO . C'est l'emploi de ces flux qui a permis le développement industriel du magnésium. Ils exercent de plus sur le métal un raffinage qui permet d'extraire des impuretés comme les particules d'oxyde MgO .

L'emploi des flux dans le cas d'alliages pose à chaque fois un problème spécifique lié à la nature du métal allié. La résolution de ce problème est indispensable à l'avenir industriel de l'alliage.

Les flux de base employés dans l'industrie du magnésium sont en général composés de l'eutectique $\text{Cl}_2\text{Mg} - \text{ClNa}$, soit Cl_2Mg : 60 p. 100, ClNa : 40 p. 100, avec diverses additions d'autres sels, soit : Cl_2Ca , ClK , Cl_2Ba , F_2Ba , etc. [40].

Dans le cas particulier des alliages magnésium-terres rares, les premiers essais effectués par l'industrie américaine sur la fusion et coulée des alliages magnésium-cérium, montrèrent que l'emploi de Cl_2Mg dans le flux se traduisait par des pertes importantes en métal rare. Ceci s'explique facilement par les considérations exposées plus haut. En conséquence, l'emploi de Cl_2Mg , est à éviter absolument dans les flux employés sur ces alliages.

L'absence de Cl_2Mg se traduit cependant par de graves inconvénients dont le principal est le caractère fortement non mouillant des flux épaissis avec des fluorures autres que F_2Mg , comme F_2Ca ou F_2Ba , F_2Mg ne réagit pas d'après Marvelle [41] avec les terres rares. Il serait complètement insoluble dans le flux de base.

III. Le problème du bain de sel pour la réaction d'échange magnésium-halogénures de terres rares

Le bain de sel doit répondre à deux conditions :

— être un milieu convenable pour dissoudre le sel rare, ne pas perturber la réaction de déplacement, être suffisamment simple pour que les espèces chimiques présentes soient connues ;

— constituer une bonne protection pour le magnésium fondu, permettre une coulée de métal sans inclusions, en somme se comporter comme un bon flux.

La réaction d'échange avec les chlorures s'accommodent très bien de ces conditions. Le sel fondu est un mélange de chlorures rares et de chlorures alcalins. L'ensemble se comporte comme un bon flux de protection pour la fusion, d'autant plus que la réalisation rapide de l'équilibre introduit le chlorure de magnésium nécessaire à la mouillabilité. Pour accroître la viscosité, il suffira d'ajouter avant la coulée une certaine quantité de F_2Ca qui permettra de réaliser un flux épais.

Le problème est beaucoup plus complexe dans le cas des fluorures. On ne connaît pas la constitution des bains de sels où le fluorure est dissous. Il sera difficile de définir les espèces chimiques sur lesquelles portera l'échange et par conséquent d'appliquer des considérations thermodynamiques à un éventuel équilibre.

Un certain nombre de sels seulement peuvent être utilisés pour le flux de base. On doit éviter $ClLi$, et FLi trop légers, Cl_2Mg , les sels de potassium en général qui sont susceptibles de donner des complexes et les fluorures alcalins qui explosent au contact du magnésium, les métaux alcalins étant brutalement libérés à haute température. F_2Mg est inutile au départ car il se forme par la réaction. Pratiquement, on peut employer les sels : Cl_2Ca , $ClNa$, Cl_2Ba , F_2Ba et F_2Ca .

Nous avons utilisé deux types de flux :

Flux A :

$ClNa$: 55 p. 100 ; Cl_2Ba : 15 p. 100 ; Cl_2Ca : 28 p. 100 ; F_2Ca : 2 p. 100.

Flux B :

$ClNa$: 10 parties ; Cl_2Ca : 10 parties ; F_2Ca : 1 partie.

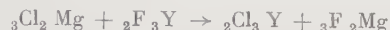
Le flux B a été employé par Mme F. Gaume-Mahn [4] pour ses expériences sur l'échange F_3Gd/Mg .

Lorsque ces deux flux, qui sont relativement fluides du fait de leur faible teneur en F_2Ca , sont utilisés sur du magnésium pur, le métal coulé présente des inclusions qui sont nettement du type « chlorure ». Cet inconvénient ne se retrouve pas lorsque l'on fabrique des alliages. Le sel rare exerce une influence de raffinage marqué et le F_2Mg formé provoque l'épaississement du flux.

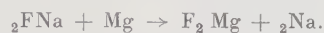
Les essais destinés à l'étude du mécanisme de la

réaction ont été effectués uniquement avec du flux B, de même les études sur le comportement du fluorure d'yttrium dissous. Ce mélange ternaire est en effet relativement simple, son diagramme ternaire est connu [42] et il implique le minimum de réactions parasites possibles.

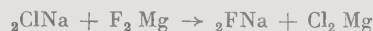
La seule réaction qui puisse théoriquement se produire dans ce bain est :



pour laquelle $\Delta F = -22$ kcal à 1 000° K (valeur minimum). Il n'y a pas normalement de Cl_2Mg , mais en cas d'introduction accidentelle, ou par réaction parasite, la destruction de F_3Y est probable. Emley [40] a d'ailleurs démontré la transformation de F_2Ca en F_2Mg , dans les flux de protection du magnésium à base de Cl_2Mg . En présence de magnésium, une autre réaction parasite est certaine et rapide :



Normalement, il n'y a pas non plus de FNa dans le bain, mais il se peut que sa réduction par Mg provoque le déséquilibre de la réaction :



($\Delta F = +39$ kcal à 1 000° K).

Ceci peut être une cause d'introduction parasite de Cl_2Mg . Nous discuterons cette question à propos des résultats de nos expériences.

Étude du bain de sel F_3Y — Flux B ($ClNa$ 10, Cl_2Ca 10, F_2Ca 1)

Le point de fusion total du flux B est 695° C. Il y a un eutectique à 480° C. Les résultats sont sensiblement en accord avec ceux de Ishaque [42]. D'après son diagramme carré le liquidus du mélange Flux B est à 650° C et l'eutectique à 505° C.

Nous avons étudié par analyse thermique le mélange Flux B — F_3Y . Les courbes présentent de nombreux accidents. Pour les teneurs inférieures à 20 p. 100 de F_3Y , on distingue un palier eutectique à 647° C. Le point de liquidus est situé aux environs de 830° C pour une teneur de 15 p. 100 en F_3Y . Pour une teneur de 20 p. 100, le liquidus est voisin de 950° C, et il y a un eutectique à 800° C. Lorsqu'on examine le liquide fondu à 850° C, on aperçoit un précipité en suspension. Ce même bain après un repos prolongé et une coulée prudente montre la présence d'un dépôt très riche en F_3Y , le liquide coulé a toujours une composition comprise entre 17 et 19,5 p. 100 de F_3Y . Nous pouvons donc dire que la solubilité de F_3Y dans le Flux B à 850° C, température moyenne de nos échanges est voisine de 18 p. 100 en poids soit 0,130 mole de F_3Y pour 100 g de flux B ou encore 13 moles pour 100 de sel inerte.

Remarquons que Emley [40] affirme que les fluorures de terres rares sont pratiquement insolubles dans les bains de sels à base de chlorures ; il semble à cet égard que les sels d'yttrium soient plus solubles que les sels rares [43].

V. Mode opératoire pour la fabrication des alliages Y — Mg

Nous avons utilisé trois types de mode opératoire :

1) Addition du mélange desséché flux B — F_3Y sur le magnésium en fusion recouvert d'un flux protecteur (C'est le procédé de F. Gaume-Mahn).

2) Fusion du flux et addition ensuite du magnésium solide.

3) Fusion du flux ayant subi une fusion préalable et du magnésium. Le flux se trouve toujours au fond du creuset, le magnésium ou l'alliage au-dessus avec une pellicule de protection.

Dans les trois cas, le mode opératoire pose deux problèmes : l'atmosphère et la nature du matériel.

On peut opérer à l'air en raison de la protection apportée par le flux, mais parfois il vaut mieux opérer en atmosphère inerte en raison de la rupture du film de flux par agitation qui entraîne des brûlages, surtout si l'échange modifie la composition du flux en le rendant plus pâteux. L'atmosphère inerte utilisée doit être de l'argon, de préférence à l'azote qui provoque la formation de nitrure d'yttrium.

Trois types de creusets ont été employés :

- 1) Creuset de carbone.
- 2) Creuset métallique : fer ou acier inox.
- 3) Creuset de carbone gainé de molybdène.

Les creusets 1 et 3 sont seuls susceptibles d'être employés pour la fusion des sels ; en effet, une corrosion considérable s'observe sur le creuset métallique, une certaine quantité de fer passe dans le flux et est réduite par le magnésium au cours de la fabrication de l'alliage. Le carbone non gainé est délicat à employer ; en effet, certains sels rares fondus et les sels d'yttrium sont « absorbés » par le carbone, surtout les chlorures. Cette absorption peut atteindre 30 à 50 p. 100 de la charge (d'après Croft [44], on « intercale » jusqu'à 43 p. 100 de Cl_3Y dans le graphite). Les bains de chlorures mouillent fortement le carbone et peuvent même traverser le creuset. Par contre les bains contenant des fluorures et surtout F_2Ca ne mouillent pas le carbone, et les pertes sont diminuées et mêmes nulles. Le flux B est très convenable à cet égard. Pour un bain $ClNa - Cl_2Ca$, la tension superficielle augmente de 8 p. 100 par dissolution de 2 p. 100 de F_2Ca . Les corps insolubles dans les bains ($MgO - F_2Mg$) ne modifient pas la tension superficielle, leur formation ou la disparition des fluorures solubles peuvent altérer accidentellement les bains. Le flux non mouillant a cependant l'inconvénient d'être entraîné facilement lors de la coulée de

l'alliage, il faut donc effectuer celle-ci très lentement.

En résumé, pour l'emploi de bain de chlorures, il faut employer du carbone gainé (molybdène ou tantale) et une atmosphère inerte surtout utile pour la protection du gainage.

Pour les bains de fluorures, on peut se contenter de simples creusets de carbone. On ne supprime pas la nécessité du gainage si on dissout le Cl_3Y dans le flux B, en effet le F_2Ca qui assure la non-mouillabilité est transformé en F_2Mg par la formation de Cl_2Mg au cours de l'échange et le bain devient mouillant.

Nos opérations sont effectuées dans trois types d'appareillage :

I. Creusets de carbone brasqués ou non : diamètre 35-40 mm, hauteur 65 mm.

Les charges utilisées étant en moyenne :

	Chlorures		Fluorures
Cl_3Y	20 g	F_3Y	30 g
Flux $ClK-ClNa$.	20 g	Flux B	30 g
Mg	50 g	Mg	50 g

La coulée est effectuée dans un moule en fer sous courant d'argon.

II. Creusets de carbone brasqués ou non : diamètre 45-50 mm, hauteur 95 mm.

Les charges sont :

Mg : 100 g.
Flux B à 25 p. 100.
 F_3Y : 120 g.

Le fluorure d'yttrium et le flux B mélangés à sec sont préalablement fondus dans un creuset identique au creuset de réduction, puis le bloc de sel est refondu avec le magnésium, agité au moyen d'une baguette de molybdène un quart d'heure, puis après 10 minutes de repos, coulé dans un moule en fer. Pour éviter l'entraînement du flux, on peut l'épaissir en ajoutant 2 minutes avant la coulée un mélange $Cl_2Ca-ClNa$ à 50 p. 100 de F_2Ca (environ 5 g). Le critère pour l'absence de pertes de fluorure par absorption est un démoulage parfait du flux après refroidissement.

III. L'appareillage III est conçu pour permettre la réduction et la coulée de l'alliage en atmosphère inerte. Il est réalisé en acier inoxydable. Le mélange flux B fluorure est fondu préalablement à part pour éviter la corrosion due aux vapeurs (traces de FH). Les masses mises en œuvre sont en moyenne :

Mg : 100 à 200 g.
Flux B à 25 p. 100.
 F_3Y : 150 à 250 g.

Les températures du bord extérieur du creuset sont maintenues au cours des essais à 850° C au moyen d'un thermocouple ATE-BTE actionnant un régulateur sur le circuit du four.

VI. Méthodes analytiques

1) **L'alliage.** — Il faut doser l'yttrium dans le magnésium. Nous avons employé deux méthodes.

Méthode chimique. — Un échantillon est dissous dans $\text{ClH } 6\text{N}$. L'hydroxyde d'yttrium est précipité en présence de ClNH_4 (60 g/litre) par l'ammoniaque. L'hydroxyde est redissous et précipité plusieurs fois pour éliminer l'entraînement du magnésium. Finalement on précipite l'oxalate qui est calciné en Y_2O_3 . Le résultat est obtenu légèrement par défaut en raison des pertes par solubilité (hydroxyde 10^{-6} g/litre, oxalate 1 mg/litre à 25°C). La méthode convient bien pour les teneurs supérieures à 0,5 p. 100, en dessous il faut attendre plusieurs heures que la précipitation soit complète.

Spectrophotométrie de flamme. — C'est une méthode plus rapide mais moins précise. L'yttrium donne dans la flamme air-acétylène, deux systèmes de bandes dégradées vers l'infra-rouge : 5 939 Å et la suite 5 956 Å, etc. et 6 097 Å, etc. Les mesures de densitométrie ont été effectuées sur la tête de bande 5 939 Å au moyen d'un spectrographe Huet. A2, par photographie (plaques Kodak P. 1 200). Le magnésium qui donne un spectre de raies était pris comme étalon interne. A ces faibles teneurs en Y (0 à 5 p. 100), la précision est de l'ordre de 10 p. 100.

2) **Le flux.** — Après réaction le flux est analysé selon le schéma suivant : reprise par l'eau, acidification, ébullition prolongée. Le résidu qui contient uniquement les fluorures est séparé. Il est dissous dans un milieu acide nitrique/acide borique, ou par attaque sulfurique et pyrosulfate fondu dans un creuset de platine. L'yttrium est séparé par plusieurs précipitations de l'hydroxyde en milieu ClNH_4 , le magnésium par la méthode classique au phosphate ammoniaco-magnésien.

La solution de reprise du flux est analysée pour l'yttrium par la même méthode. Le dosage du magnésium n'est pas effectué, les petites particules de métal restantes introduisant une erreur trop grande.

Les analyses fournissent les renseignements suivants :

- concentration de l'alliage en yttrium ;
- quantité d'yttrium sous une forme soluble dans l'eau ou l'eau légèrement acidulée ;
- quantité d'yttrium sous forme de F_3Y ;
- quantité de fluorure de magnésium formée.

La nature du résidu insoluble a été vérifiée par des diagrammes de rayons X. Il s'agit toujours d'un mélange de fluorure d'yttrium et de fluorure de magnésium. Parfois dans les résidus d'opérations effectuées à l'air dans de mauvaises conditions, apparaissent les diagrammes des oxyfluorures d'yttrium et éventuellement du fluorure ternaire Na Y F_4 .

VII. Résultats expérimentaux

1) **Concentration des alliages en yttrium.** —

a) **Chlorures.** — Les alliages fabriqués dans les conditions indiquées plus haut (appareillage I) ont des titres en yttrium voisins de 1 p. 100. Avec de petites quantités de magnésium on peut monter jusqu'à 2,5 p. 100. La courbe représentant les fractions molaires dans l'alliage en fonction du rapport $\frac{M}{a}$ du nombre de moles de magnésium au nombre de moles de sel d'yttrium est représentée figure 5.

b) **Fluorures.** — Dans les mêmes conditions (même poids de sel engagé) la concentration des alliages fabriqués à partir du fluorure est plus élevée 1,5 à 1,8 p. 100 au lieu de 0,7 à 1 p. 100 pour le chlorure. Les appareillages II et III ont permis d'obtenir des teneurs plus élevées. Les courbes $\frac{M}{a}/\text{Ny}$ correspondantes sont reportées figure 5.

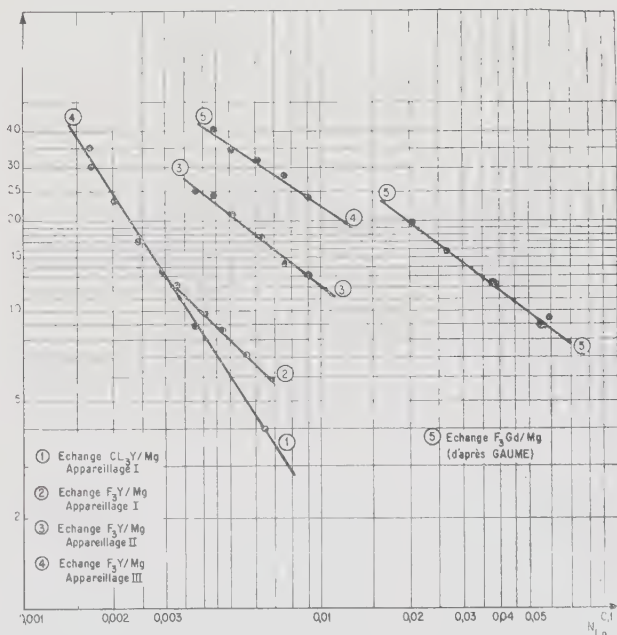


FIG. 5.

Dans la limite de nos expériences et du mode opératoire décrit, nous avons pu obtenir des alliages titrant jusqu'à 3,5 p. 100 pour des masses de 200 g.

2) **Bilan de la réaction $\text{F}_3\text{Y}/\text{Mg}$.** — Les résultats des analyses du flux après réaction et de l'alliage correspondants sont réunis tableau XIII. Les essais choisis pour cette analyse ont été effectués avec brasquage et atmosphère inerte.

VIII. Interprétation des résultats

Conformément aux indications tirées des mesures électrochimiques de Yang et Hudson, le Cl_3Y est beaucoup moins susceptible d'être déplacé par le magnésium que ne le sont les chlorures rares. D'après les abaques établies, la constante $\frac{K_{\text{eq}}}{K_f}$ est voisine de 10^{-10}

(la valeur de $\frac{n}{a}$ dans nos expériences est voisine de 2). Cette valeur est tout à fait comparable avec celle calculée pour l'yttrium d'après les mesures de Yang et Hudson qui était de $5 \cdot 10^{-9}$.

La réaction $\text{F}_3\text{Y}/\text{Mg}$ dépend beaucoup des conditions expérimentales. Il n'est pas possible de préciser d'une façon certaine que l'on est bien en présence d'un équilibre chimique. La pente des courbes $\log \frac{M}{a}$ / $\log N_y$ (fig. 5) est différente dans le cas des chlorures et des fluorures. Voisine de $-5/3$ comme le laisse prévoir la théorie pour les chlorures, elle est de -1 pour les fluorures. Ce résultat se retrouve aussi pour les expériences de Mme F. Gaume-Mahn sur l'échange $\text{F}_3\text{Gd}/\text{Mg}$. Le déplacement est également plus important pour le sel rare.

Le tableau XIII fait apparaître les faits suivants :

— la quantité de F_2Mg formée au cours de la réaction est toujours supérieure à la quantité déduite de la masse d'yttrium passée dans l'alliage,

— il existe une fraction de l'yttrium du bain sous une forme soluble dans l'eau acidulée, c'est-à-dire soit le métal, soit le chlorure,

— le F_2Mg formé correspond sensiblement à la somme de l'yttrium soluble et de l'yttrium dans le métal.

En outre, l'expérience a montré deux autres caractères du bain de sel :

— le bain de sel présente une réaction fortement alcaline à l'eau,

— si l'on introduit de nouveau du magnésium pur sur un bain de sel ayant déjà servi à fabriquer un alliage, il est très difficile d'obtenir un nouvel alliage et il

a toujours une faible concentration ($< 0,5$ p. 100), et ceci bien que la présence de F_3Y soit vérifiée dans le bain. Celui-ci est donc « empoisonné ». Mme Gaume-Mahn par contre a réussi à obtenir de nouveaux alliages avec des bains usés de fluorure de gadolinium, mais elle signale que l'obtention en est assez capricieuse. Par contre, avec les chlorures, on obtient toujours un nouvel alliage, ce qui exclut dans l'empoisonnement du bain le rôle du creuset utilisé dans les deux cas.

Une autre observation expérimentale est la suivante :

Si l'on opère dans des conditions où la surface du flux puisse être observée durant l'agitation, on s'aperçoit qu'il se produit à la surface du métal de petites flammes jaunes avec claquement sec. Lorsque le creuset est repris à l'eau on observe une réaction assez vive pouvant se traduire par de brèves lueurs et parfois dans les parties hautes qui n'ont pas été exposées au contact du mélange. Ces flux « effervescents » donnent une solution fortement alcaline. Ces observations conduisent à penser que la réaction parasite de formation du sodium, signalée plus haut, pourrait n'être pas négligeable et jouer en fait un rôle important dans le bain. Rappelons que cette formation implique celle du Cl_2Mg , et partant du Cl_3Y par réaction avec le fluorure. Ceci pourrait expliquer « l'empoisonnement » apparent du bain étant donné le faible rendement de l'échange $\text{Cl}_3\text{Y}/\text{Mg}$.

Si l'on examine au microscope le résidu insoluble à l'eau, deux sortes de particules apparaissent : des cristaux en forme d'aiguilles très bien formées et des petites plaquettes très divisées, d'aspect grisâtre. Les aiguilles sont de la sellaïte, c'est-à-dire du fluorure de magnésium. Ces cristaux ont le même aspect et la même taille, que le flux soit refroidi lentement ou coulé rapidement en mince couche sur une plaque froide. Il est donc probable qu'ils existent tels quels dans le bain. La densité de la sellaïte (environ 3) étant voisine de celle du bain du sel, ils peuvent se répartir uniformément dans le liquide. Le fluorure de magnésium est donc présent à l'état solide lors de la réaction d'échange. Ceci conduit à prendre son activité égale à 1.

TABLEAU XIII

Bilan des analyses de la réaction $\text{F}_3\text{Y}/\text{Mg}$ (en nombre de moles ou at/g).

N°	Appareillage	Nombre de moles flux inerte	At/g Mg	At/g Y introduit	At/g Y alliage	At/g Y soluble	At/g Y insoluble	Nombre de moles F_2Mg
1	I	0,273	1,07	0,150	0,006	0,070	0,058	0,122
2	II	2,04	3,33	0,159	0,017	0,056	0,072	0,118
3	II	2,01	3,56	0,273	0,033	0,065	0,139	0,131
4	III	2,13	6,21	0,261	0,057	0,034	0,115	0,149
5	III	2,13	7,60	0,272	0,058	0,062	0,129	0,186

Si l'on tente un calcul d'équilibre pour la réaction :



on obtient :

$$(16) \quad K_{eq} = \left[\frac{N_Y \times f_Y}{N_{F_3 Y} \times f_{F_3 Y}} \right]^2.$$

En adoptant les notations employées pour l'étude de l'équilibre des chlorures, il vient :

$$(17) \quad N_Y \frac{M}{a} \left[\frac{n}{M} + \sqrt{\frac{K_{eq}}{K_f}} \right] = \sqrt{\frac{K_{eq}}{K_f}}$$

avec :

$$K_f = \frac{1}{f_{F_3 Y}}$$

soit :

$$(18) \quad \log N_Y + \log \frac{M}{a} + \log \left[\frac{n}{M} + \left(\frac{K_{eq}}{K_f} \right)^{1/2} \right] = 1/2 \log \frac{K_{eq}}{K_f}$$

$$(19) \quad \log \frac{M}{a} = -\log N_Y + \text{constante.}$$

La figure 5 montre qu'effectivement les courbes $\log \frac{M}{a} / \log N_Y$ ont bien une pente de -1 . La constante dépendant de $\frac{n}{M}$, les différences observées avec les appareillages peuvent s'expliquer.

Ce calcul n'est qu'indicatif puisque l'on ne sait pas exactement si l'équation (15) est vérifiée et surtout s'il y a réellement un équilibre. Les résultats expérimentaux montrent cependant que l'équilibre (15) doit limiter le rendement. L'expression (15) indique en outre que N_Y sera d'autant plus faible que le rapport $\frac{n}{M}$ sera plus

grand. Il faut maintenir n minimum. Contrairement au cas des chlorures, il y a donc intérêt à travailler avec des bains saturés en $F_3 Y$.

IX. Conclusion

Nos essais ont montré que la théorie générale établie chapitre II pour l'échange magnésium-chlorures rares, s'appliquait au cas particulier de l'yttrium. Nous vérifions en effet que l'échange est beaucoup moins favorable, comme il était prévisible, du fait de la faible valeur du coefficient d'activité du $Cl_3 Y$.

Les fluorures permettent d'obtenir des alliages plus concentrés sur les chlorures. Par ailleurs, le matériel employé est moins coûteux puisqu'il est possible d'opérer à l'air dans des creusets de carbone non brasqués de molybdène ou de tantale. La réaction est cependant plus difficile à contrôler, son mécanisme exact étant inconnu. Un échange « à contre-courant » n'est pas possible et il faut récupérer le fluorure après chaque opération. Il faut signaler aussi la réaction parasite citée plus haut, qui introduit un sel soluble d'yttrium dans le bain (chlorure ou sel complexe).

Bien qu'il n'ait pas été possible d'élucider les problèmes posés par les bains de fluorures, la méthode est intéressante puisqu'il est facile d'obtenir des alliages de magnésium et d'yttrium titrant jusqu'à 3,5 p. 100 dans les limites du mode opératoire employé, et d'éviter l'opération de fusion directe des deux métaux qui ne peut se faire que sous pression élevée à une température voisine de 1700° C.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES ALLIAGES MAGNÉSIUM-YTTRIUM

Au début de cette étude, le diagramme binaire magnésium-yttrium était inconnu ; il a depuis, été publié [45] [46]. Par ailleurs, les systèmes Mg — Ce, Mg — La et Mg — Pr sont connus depuis longtemps. Ils sont voisins et présentent les mêmes types de composés. Dans le cas de l'yttrium et des terres yttriques, un facteur nouveau important est le point de fusion élevé de ces éléments qui est supérieur au point d'ébullition du magnésium. Les métaux à point de fusion supérieur à 1250° C (Be, Fe, Hf, Mn, Mo, Ti, U, W, Zr) ne donnent pas en général d'alliages, ils ont une très faible solubilité et ne forment pas de composés. Des métaux tels que Co, Cr, Pt, Pd et Rh forment peut-être des composés par action de la vapeur de magnésium [47]. Les seuls diagrammes binaires connus sont Mg — Ni et Mg — Th. Dans ces deux cas, la solubilité est très faible, mais il y a formation de composés.

Des indications sur le système Mg — Y peuvent être tirées *a priori*, de considérations générales. D'après le rapport des rayons atomiques et des valeurs des électro-négativités, on peut prévoir que la solubilité de l'yttrium dans le magnésium sera relativement faible et probablement inférieure à 5 atomes pour 100, soit 16 p. 100 en poids. Par ailleurs, l'absence de rendement élevé pour la réaction d'échange n'est pas en faveur de la formation de composés très stables entre les deux métaux, mais ne prouve rien sur l'existence ou non des composés.

Un point intéressant doit être noté pour servir de guide dans l'étude du système ; c'est le fait que le thorium et l'yttrium ont des « facteurs de taille atomique » très proches.

Rayon atomique : 1,80 Å pour les deux métaux et distance entre atomes : 3,595 Å pour Th, et 3,556 Å pour Y.

Le diagramme Th — Y publié récemment [48] a montré une importante solubilité mutuelle à l'état solide, ce qui confirme le caractère voisin de ces deux métaux.

I. Alliages magnésium-yttrium jusqu'à 3,5 p. 100 d'yttrium

Les alliages fabriqués par la méthode exposée chapitre III ont été étudiés, soit bruts de coulée, soit après divers traitements thermiques par les moyens classiques d'investigation : métallographie, diagrammes de rayons X, analyse thermique, mesures de dureté.

1) **Métallographie.** — Nous avons employé les techniques et les réactifs d'attaque utilisés habituellement pour les alliages de magnésium.

Les échantillons ne sont pas laminés de manière à ne pas les écrouir ; ils sont découpés dans les lingots au moyen d'une scie à lame fine, aplanis ensuite au moyen d'une lime douce, puis montés dans un support. Le polissage commencé sur papier (du n° 1 au n° 000) est poursuivi sur un touret recouvert de feutre humecté d'alumine, ou mieux d'opaline (oxyde de cérium CeO_2). La vitesse de rotation est faible (500 tours/minute). Un poli-miroir est obtenu assez vite ; si l'opération est trop longue, l'eau provoque une légère attaque.

Les échantillons ont été également polis électrolytiquement. Ils sont placés à l'anode dans un bain constitué de 100 cm³ d'éthyl-cellosolve, 100 cm³ d'alcool butylique et quelques centimètres cubes de HCl. La cathode est un morceau de magnésium, la tension de 4 volts et le courant de l'ordre de 20 à 25 mA pour des surfaces d'échantillon de 3 à 4 cm². Le bain est agité magnétiquement. En 20 minutes-1 heure, on a un beau poli. Il peut y avoir une légère attaque qui se traduit par le marquage des joints de grains.

Les réactifs d'attaque doivent être choisis assez doux sinon il se produit un très fort gravage de l'alliage surtout aux endroits riches en yttrium. Nous avons utilisé les réactifs suivants :

- a) Di-éthylène glycol 99 cm³
Acide nitrique concentré 1 cm³
Attaque 1 minute : lavage à l'eau courante.

Ce bain peut également être utilisé pour obtenir un polissage chimique ; de très beaux brillantages des échantillons sont observés en diminuant la quantité d'acide nitrique.

- b) Acide nitrique concentré 2 cm³
Alcool 98 cm³
Attaque 2 secondes.

c) Réactif de Beaujard-Lacombe :

- Acide nitrique 47 cm³
ClH 50 cm³
FH 3 cm³
Attaque 10 secondes.

On obtient surtout des figures de corrosion.

Les échantillons sont ensuite examinés au moyen d'un microscope métallographique O. P. L.

2° Résultats des examens micrographiques. —

a) **Contamination des alliages : inclusions.** — Les alliages apparaissent peu contaminés par des inclusions de chlorure ou d'oxyde ; à l'exception de la surface du lingot, on n'observe aucun aspect caractéristique à cet égard. Les alliages résistent bien à l'oxydation en atmosphère ordinaire ; ils conservent même un aspect plus brillant que les morceaux de magnésium pur abandonnés à l'atmosphère du laboratoire.

L'intérêt d'un bain de sel fondu contenant F_3Y ou Cl_3Y pour extraire des alliages Mg — Y, intermédiaires pour la préparation de l'yttrium, les inclusions de chlorure ou d'oxyde, a d'ailleurs été signalé par Spedding. Il est probable que ces sels provoquent un affinage considérable du magnésium à ce point de vue [49].

b) **Examen des alliages bruts de coulée.** — Dès les plus faibles concentrations en yttrium (< 0,5 p. 100), il est possible de distinguer dans nos alliages des alignements de points à l'intérieur des cristaux de magnésium, ce qui est le signe d'une précipitation. Sur ces alliages à faible teneur, le nombre de macles mécaniques observées est assez grand. A mesure que la teneur en yttrium croît, les points deviennent des bandes irrégulières parallèles dans les cristaux et en même temps, les macles mécaniques se raréfient. Le contour des joints de grains, rectiligne en général, sur le magnésium et les alliages à faible teneur, devient de plus en plus curviligne à mesure que la teneur en yttrium croît (voir photographies 1 à 5).

c) **Examen des alliages écrouis et recuits.** — Nous avons écroui nos alliages par martelage et les avons recuits en les enfermant dans des tubes de verre scellés sous vide, à la température de 450° C durant des temps variables. Les ampoules étaient trempées à l'eau à la sortie du four. Nous n'avons pas observé de mise en solution du précipité quel que soit le temps de recuit ; mais par écrouissage et recuit, il y a formation de petits grains, les nouveaux joints de grains qui se forment se plaçant au niveau du précipité. Dans certains cas, on observe des formations en étoiles à l'intérieur des grains (voir photographies 5 à 12).

L'yttrium paraît susceptible de conduire à un affinage du grain par écrouissage et recuit.

Nos observations rejoignent celles de Savickij et Térékhova sur les alliages de magnésium et de néodyme ; ils ont remarqué qu'un traitement d'homogénéisation d'alliages Mg — Nd (à 1 ou 2 p. 100 de Nd) à 450° durant 24 heures changeait peu la structure des alliages [50]. La démolition de la structure de coulée n'est possible qu'après compression de 50 p. 100 à 400° C. Encore la diffusion est-elle très lente puisqu'il faut, après ce traitement, un recuit de 100 heures à

500° C. Le traitement d'écroutissage que doivent subir ces alliages consiste en une extrusion à chaud. Il ne nous a pas été possible de procéder à des opérations de cette sorte. En général, des mesures exactes de solubilité et de propriétés mécaniques pour les alliages magnésium-terres rares (Ce) ou magnésium-thorium doivent être conduites sur des échantillons préalablement extrudés [51] [52].

Nous avons donc examiné uniquement des alliages bruts de coulée, ou qui ont conservé cette structure, et nos résultats ne sont valables que dans ce cas.

3° Examen aux rayons X. — Nos échantillons à faible teneur ont été examinés aux rayons X pour voir s'il n'y avait pas déformation de la maille du magnésium par addition d'yttrium. Il n'a pas été possible de déceler la plus petite variation des paramètres du magnésium même avec des mesures très précises (diffractomètre enregistreur Seifert). Aucune trace de raies supplémentaires provenant, par exemple d'un composé, n'a été remarquée.

4° Analyse thermique. — Quelques essais d'analyse thermique effectués sur nos alliages dans un dispositif précédemment décrit pour le flux ont permis de déceler un très faible palier eutectique, avec les échantillons les plus riches (3 p. 100) à la température de 563° C. La fusion des alliages se produit entre 590° et 620° C (solidus et liquidus) et ne varie pas sensiblement, ce qui montre que la composition eutectique est située assez loin.

5° Mesures de dureté. — La dureté de nos échantillons écrouis et recuits a été mesurée sur une machine industrielle Malicet et Blin, type BDL 3 avec une bille en acier de 1,725 mm de diamètre, charge de 30 kg. Les valeurs lues sur la graduation de l'appareil après application de la charge et enfoncement de la bille s'expriment, dans ces conditions en unités Rockwell H. La moyenne des mesures effectuées est reportée dans le tableau I, on observe une nette augmentation de la dureté avec l'augmentation du titre en yttrium.

TABLEAU I

Teneur en Y p. 100	Dureté moyenne unités Rockwell H
0	53
0,15	54
0,6	61
0,7	63
1	69
1,4	71
1,8	76
2,5	85
3,0	94

Il faut bien signaler à cet égard que, dans les conditions de nos essais, toute mesure de propriétés mécaniques est douteuse du fait de l'état brut de coulée. En particulier, il n'a pas été possible de faire des mesures de résistance au fluage. Il est probable que ces alliages magnésium-yttrium sont intéressants à cet égard comme les alliages magnésium-cérium et magnésium-thorium et pour les mêmes raisons (formation d'un microprécipité qui bloque le déplacement des joints de grains).

II. Distillation des alliages à faible teneur en yttrium

Les alliages étudiés ci-dessus ont été distillés. Les travaux de Trombe et Mahn [53] ont montré que la distillation des alliages magnésium-lanthanides permettait d'obtenir une éponge de métal pur. Nos essais ont été effectués dans les buts suivants :

- permettre un enrichissement des alliages,
- isoler éventuellement les composés des deux métaux,
- préparer l'yttrium.

1° Appareillage. — Nous avons utilisé deux montages, l'un était destiné à la distillation des alliages maintenus à l'état liquide, l'autre à la distillation à l'état solide.

a) Distillation des alliages liquides. — Les alliages magnésium-yttrium restent liquides dans un grand intervalle de concentration, ce qui permet de distiller le magnésium.

L'alliage est contenu dans une nacelle de molybdène (85 × 15 × 10 mm), le magnésium est récupéré sur des tubes en fer pour éviter la corrosion du tube de silice. Un courant d'argon passe lentement dans l'appareil. Il est nécessaire de purifier soigneusement l'argon pour éviter la formation de nitrures à la surface du bain de magnésium.

L'argon passe tout d'abord sur des nacelles de molybdène (150 × 15 × 10 mm) contenant :

- 1° des morceaux de magnésium chauffés à 400°,
- 2° du mischmétal chauffé à 600°.

Le débit d'argon est, de plus, très lent; moyennant ces précautions, les dépôts obtenus et les résidus demeurent parfaitement brillants.

La nacelle contenant l'alliage est chauffée à 950° C. A cette température, la vitesse de sublimation, dans notre montage à la pression atmosphérique, est de l'ordre de 2,8 g/heure. Le poids de l'alliage introduit au départ est de 10 g environ (teneur en Y comprise entre 1,5 et 3 p. 100).

Les résidus obtenus finalement sont toujours demeurés liquides dans nos expériences, ils recouvrent le molybdène d'une fine couche qui adhère plus ou moins fortement. Le poids est de l'ordre de 200 à 450 mg sui-

vant les teneurs initiales, si la sublimation est menée à son terme. Ces résidus ultimes ne perdent que très peu de magnésium à 950°-1 000° C. Nous verrons dans l'étude de leur composition qu'ils sont toujours constitués de magnésium et d'yttrium.

D'autres alliages ont été préparés par cette méthode, mais sans permettre à tout le magnésium de s'échapper de façon à obtenir des alliages d'une teneur plus élevée (par exemple 10 g d'un alliage à 2 p. 100 d'yttrium donnent un peu moins de 3 g d'alliage à 7 p. 100, après 2,15 h de distillation à 950°). L'avantage de la distillation à l'état liquide est qu'on obtient un alliage sensiblement homogène. Il est, toutefois, difficile de régler le temps de sublimation pour avoir une concentration déterminée, surtout si l'on cherche à obtenir des titres de l'ordre de 10 à 30 p. 100 d'yttrium. La vitesse de sublimation dépend également, en effet, du volume de l'alliage et le départ du magnésium est d'autant plus facile que ce volume est plus petit; si l'on cherche à baisser la température après avoir distillé, à bonne vitesse, la plus grande partie du magnésium, l'alliage se solidifie et il peut être légèrement hétérogène, la partie la plus riche en yttrium étant située en amont du courant gazeux.

b) Sublimation du magnésium des alliages solides. — La « distillation » à l'état solide exige l'emploi du vide pour favoriser la sublimation du magnésium.

L'intérêt de cette opération est d'éviter qu'à aucun moment le métal ne soit au contact du récipient, c'est une méthode intéressante pour préparer des éponges de métal pur.

Le groupe de pompage permettait d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure. La tension de vapeur du magnésium est de cet ordre à 500° C. Sans monter extrêmement haut en température, il est donc possible de faire partir tout le magnésium. Il faut opérer à température basse et inférieure à 550° C, si l'on veut éviter de fondre l'alliage. Nous avons vérifié qu'à cette température et sous vide, le départ du magnésium est suffisamment important.

Les récipients de fer pouvaient contenir 60 g d'alliage; à 550° C, sous 10^{-4} mm de mercure, on sublime environ 15 g de magnésium à l'heure dans notre montage. Cette sublimation se fait d'une manière forcément hétérogène puisque le magnésium quitte d'abord les surfaces exposées et, de plus en plus, à mesure que le lingot s'amenuise abandonnant une éponge grisâtre.

Il faut attendre que le départ du magnésium soit total, c'est-à-dire qu'il n'y ait plus du tout de lingot pour élever la température. Le métal conserve, en effet, la même composition jusqu'à la fin. Lorsque l'éponge

est seule, on peut monter à 750°-800° C pour éliminer le magnésium. Dans ces conditions, comme nous le verrons, l'éponge restante est constituée uniquement d'yttrium.

2° Résultats. — *a) Distillation à l'état liquide.* — Il faut distinguer les deux types de produits obtenus de cette opération :

- les alliages enrichis,
- les résidus d'opération complète.

Les alliages enrichis que nous avons fabriqués dans cet appareil ne dépassent pas 10 p. 100 en titre. Au-delà, l'obtention est délicate parce que le départ du magnésium est difficile à contrôler et l'on obtient presque toujours des résidus qui titrent plus de 40 p. 100 en yttrium. Au-delà de ce titre, le départ est beaucoup plus progressif; mais on ne descend jamais avec cet appareillage à moins de 21 p. 100 en magnésium.

Les alliages enrichis nous ont permis d'effectuer les opérations suivantes :

a) Micrographie :

Les photographies obtenues d'un alliage à 7 p. 100 sont montrées figure 8. On y voit un rassemblement du précipité aux joints des grains et des îlots conservant sensiblement l'allure des alignements parallèles des alliages moins riches, consistant en un squelette entouré d'une plage plus claire. Cet aspect pourrait indiquer une réaction péritectique entre le précipité et la matrice de magnésium.

b) Analyse à la sonde de Castaing () :*

La taille, plus importante des particules du précipité, a permis de tenter une analyse de la composition à la sonde de Castaing.

Les analyses effectuées sur nos échantillons ont porté sur deux points :

- analyse de la concentration en yttrium de la matrice,
- analyse du précipité.

Les dimensions des inclusions sont de l'ordre de 1 à 2 μ et quelques-unes sont de l'ordre de 4 à 5 μ .

Analyse de la matrice :

La mesure a été faite en comparant les intensités de la raie K_{α} de l'yttrium émises par la matrice et un témoin d'yttrium pur, dans les conditions suivantes :

Caractéristiques sonde	Caractéristiques compteur
	Compteur GM
Haute tension . 31,5 kV	Haute tension . 1 500 V
Intensité . . 30. 10^{-8} A	Temps mort . . 200. 10^{-8} sec
Diamètre . . 2 μ	Temps de comptage. . . . 10 sec

(*) Nous remercions M. Capitan du B. R. G. M. qui nous a beaucoup aidés pour ce travail.

Les moyennes du tableau ci-dessous portent sur des séries de 10 comptages.

Témoïn				Échantillon			
Chocs comptés	Après correction temps mort	Bruits de fond	Moyenne	Chocs comptés	Après correction temps mort	Bruits de fond	Moyenne
5 674	6 400	750	5 650	275	275	210	65
4 507	4 955	564	4 391	144	144	138	6
4 592	5 055	577	4 478	152	152	146	6

D'où, en première approximation, la concentration de la matrice en yttrium :

1,15 p. 100 ; 0,13 p. 100 ; 0,14 p. 100.

Il n'y a pas de correction d'absorption à effectuer sur ces résultats.

La teneur présente d'importantes variations, mais le résultat de la première mesure peut être dû à la présence d'inclusions sous-jacentes qui enrichissent le résultat. Dans ces conditions, on peut estimer à 0,1 p. 100 la teneur probable de la matrice de magnésium en yttrium.

Analyse des inclusions :

Les inclusions ne contiennent que de l'yttrium et du magnésium. Les analyses ont porté sur :

- des grains de l'ordre de 4 à 5 μ de diamètre ;
- une série de grains normaux de 1 à 2 μ .

Les caractéristiques de la sonde et du compteur étaient les mêmes pour l'yttrium. Pour le magnésium :

Caractéristiques sonde

Caractéristiques compteur

Haute tension . . . 20 kV

Compteur proportionnel

Intensité . . . 30.10⁻⁸ A

Haute tension . . . 1 620 V

Diamètre . . . < 2 μ

Temps mort . . . 5.10⁻⁶ sec

Temps de comptage. 10 sec

Le tableau ci-dessous présente les moyennes de 10 comptages effectués sur les gros grains :

	Témoïn				Échantillon			
	Chocs comptés	Après correction temps mort	Bruit de fond	Moyenne	Chocs comptés	Après correction temps mort	Bruit de fond	Moyenne
Y	5 454	6 120	456	5 655	2 640	2 790	485	2 305
Mg	1 445	1 490	145	1 345	305	310	80	230

Cela donne comme composition de première approximation :

Y : 41,5 p. 100,

Mg : 17 p. 100.

Il n'y a pas de correction à effectuer sur la teneur en yttrium, mais elle est très importante pour le magné-

sium, il faut multiplier la teneur par 2,80 d'après les facteurs d'absorption et les courbes de correction de Castaing et Descamp, d'où :

Y : 41,5 p. 100,

Mg : 47,5 p. 100.

Pour les petits grains, le tableau ci-dessous donne les moyennes de 3 comptages, un nombre de mesures plus élevé pourrait, en effet, transformer la structure.

Témoins	
Y	Mg
3 467	4 850

	Grains			
	Nombre de chocs		Pourcentages	
	Y	Mg	Y	Mg
1	1 350	1 900	39	40
2	1 500	0	43	0
3	1 540	3 650	44	75
4	1 620	1 300	47	27
5	1 530	3 300	44	68

Les écarts considérables de ces analyses proviennent du fait que les dimensions sont trop petites par rapport au pouvoir de résolution de la sonde. Le parcours des électrons doit être évalué à :

10 μ dans le magnésium } pour une tension accélératrice de
3 μ dans l'yttrium } 30 kV.

Le faisceau incident excite non seulement l'inclusion, mais aussi le magnésium dans lequel il est enrobé. Les teneurs en yttrium doivent être considérées comme sous-estimées. La variation des teneurs en magnésium peut aussi être attribuée à des défauts de surface, par exemple : inclusion en partie arrachée au polissage dans le cas du grain n° 2.

Les mesures effectuées ont l'intérêt de montrer les faits suivants :

1° la teneur de la matrice de magnésium en yttrium est très faible comme le laissaient prévoir les observations précédentes ;

2° la teneur du précipité en yttrium est, pour les gros grains, voisine de 41,5 p. 100. Pour les petits grains, les écarts de l'analyse, vu l'incertitude, ne sont pas très grands (p. 100 Y compris entre 39 et 47 p. 100). On peut donc conclure que la teneur du précipité en yttrium est au minimum de l'ordre de 40 p. 100 et peut être plus élevée pour les grains les plus petits.

Les différents composés définis de rapports simples qui pourraient se trouver dans l'alliage ont les compositions suivantes :

Y Mg₆ : 37,9 p. 100 Y,
Y Mg₅ : 42,25 p. 100 Y,
Y Mg₄ : 47,8 p. 100 Y,
Y Mg₃ : 54,95 p. 100 Y.

La composition des inclusions les plus grosses est voisine et légèrement inférieure à Y Mg₅. Ce résultat est intéressant puisque le premier composé qui précipite dans les alliages Mg — Th a justement pour composition Th Mg₅. Le fait que les petites inclusions

sont sans doute plus riches en yttrium pourrait indiquer que ce composé se forme par réaction péritectique d'un composé plus riche en yttrium avec la matrice de magnésium [54].

Les résidus titrant entre 40 et 80 p. 100 en yttrium ont été examinés aux rayons X (diffractomètre Seiffert). Dans cet intervalle de composition, on observe deux types de diagrammes qui se trouvent souvent sur le même cliché. Les compositions comprises entre 40 et 70 p. 100 en yttrium environ montrent un type de réseau ; au-delà de 70 p. 100, on voit apparaître un nouveau réseau tandis que le premier s'amenuise pour disparaître aux environs de 80 p. 100 en yttrium. En général, les distillations menées à terme donnent des résidus qui titrent entre 70 et 80 p. 100 en yttrium et montrent donc les deux diagrammes.

Nous commencerons par examiner le diagramme des résidus les plus riches en yttrium. Ce diagramme est montré figure 6.

Il est très facile d'indexer les raies sur un réseau cubique simple ; on trouve $a = 3,789 \text{ \AA}$. Les valeurs de d_{hkl} sont données tableau XIV. L'analyse du contenu

TABLEAU XIV. — Composé cubique simple Mg — Y.

hkl	d_{hkl}	I
100	3,847	35
100	2,674	100
111	2,189	15
200	1,894	25
210	1,696	20
211	1,548	40
220	1,339	15
221-300	1,263	10
310	1,198	5
311	1,142	2



FIG. 6.

des nacelles qui donne uniquement ce diagramme a permis d'identifier ce composé, il s'agit de $\text{Mg} - \text{Y}$. La structure est d'ailleurs isomorphe des composés connus $\text{La} - \text{Mg}$, $\text{Ce} - \text{Mg}$, $\text{Pr} - \text{Mg}$.

L'autre diagramme est plus complexe. Nous avons réussi à l'indexer sur un système hexagonal : $a = 6,08 \text{ \AA}$, $c = 9,78 \text{ \AA}$. Les $\sin^2 \theta$ trouvés et calculés sont indiqués tableau XV. Ce réseau cristallin est assez caractéris-

TABLEAU XV

Raies du composé $\text{Mg}_2 \text{Y}$ (hexagonal).

Indices	d_{hkl}	$\sin^2 \theta \times 10^4$ trouvés	$\sin^2 \theta \times 10^4$ calculés avec $a = 6,08 \text{ \AA}$ $c = 9,78 \text{ \AA}$
100	5,18	221	219
002	4,86	252	248
101	4,37	285	281
102	3,56	469	467
003	3,21	575	558
110	3,00	661	657
111	2,876	738	719
103	2,754	784	777
200	2,632	858	876
112	2,555	910	905
201	2,514	939	938
004	2,449	991	992
202			1 124
104			1 211
	2,149	1 286	
113			1 215
203	2,031	1 440	1 434
210			1 533
005			1 550
211	1,928	1 599	1 595
114	1,865	1 708	1 649
105			1 769
	1,825	1 783	
212			1 781
300	1,736	1 972	1 971
301	1,683	2 097	2 033
115			2 207
302	1,637	2 219	2 219
006			2 232
205			2 426
108	1,561	2 441	2 451
214	1,526	2 551	2 525
220	1,504	2 628	2 628
221			2 690
310			2 847
222			2 878
116			2 889
311	1,434	2 901	2 910
304			2 963
007			3 038
215			3 083
312	1,386	3 096	3 095
206			3 108
223	1,371	3 147	3 186
107	1,345	3 285	3 257
313	1,321	3 403	3 405

tique d'une forme des phases de Laves, composés du type AB_2 de la structure de $\text{Mg} \text{Zn}_2$.

L'analyse des résidus donnant ce diagramme montre que la composition est souvent voisine de $\text{Mg}_2 \text{Y}$. Nous

avons donc attribué la structure observée ci-dessus au composé $\text{Mg}_2 \text{Y}$. Toutefois, il apparaît que cette structure s'étend sur un intervalle assez grand puisqu'on l'observe pour des compositions plus riches en magnésium.

Les systèmes magnésium-cérium et magnésium-lanthane comportent également des composés du type AB_2 : $\text{Ce} \text{Mg}_2$ et $\text{La} \text{Mg}_2$. Ce sont des phases de Laves du type $\text{Cu}_2 \text{Mg}$, c'est-à-dire cubiques faces centrées avec $a = 8,71$ et $8,77 \text{ kX}$ respectivement. Le système $\text{Mg} - \text{Th}$ comporte également un composé $\text{Mg}_2 \text{Th}$, il est aussi cubique, type $\text{Cu}_2 \text{Mg}$ avec $a = 8,57 \text{ \AA}$. Mais le $\text{Mg}_2 \text{Th}$ possède une forme allotropique qui est hexagonale, type $\text{Ni}_2 \text{Mg}$ et qui est la phase de basse température. Au-delà de 800° , la structure se transforme en type $\text{Cu}_2 \text{Mg}$.

Comme les structures $\text{Cu}_2 \text{Mg}$, $\text{Ni}_2 \text{Mg}$ et $\text{Mg} \text{Zn}_2$ sont étroitement apparentées, on peut conclure que notre diagramme est celui de la variété stable à basse température de $\text{Mg}_2 \text{Y}$ et que, par conséquent, il peut exister une forme cubique de haute température.

Nous avons donc attribué les deux systèmes de raies observés sur les diagrammes de résidus aux composés $\text{Mg} - \text{Y}$ et $\text{Mg}_2 \text{Y}$.

b) Distillation à l'état solide. — Des échantillons d'éponges prélevés en cours d'opération à la surface du lingot soumis à la sublimation et de l'éponge finale après élévation de la température ont été soumis aux rayons X. La composition pondérale de ces produits n'a pas une grande signification du fait de l'hétérogénéité due à la nature de l'opération.

Les clichés ont fait apparaître :

— les deux diagrammes présentés ci-dessus correspondant à $\text{Mg} \text{Y}$ et $\text{Mg}_2 \text{Y}$;

— un diagramme correspondant à l'yttrium métallique (voir fig. 7).

A la surface même du lingot soumis à la sublimation, un nouveau système de raies qui relève du système hexagonal (compact) avec $a = 3,54 \text{ \AA}$, $c = 5,76 \text{ \AA}$ (tableau XVI).

TABLEAU XVI

Composé X

Indices (système hexagonal)	d_{hkl}
100	3,066
002	2,868
101	2,701
102	2,097
110	1,772
103	1,626
112	1,510
004	1,441

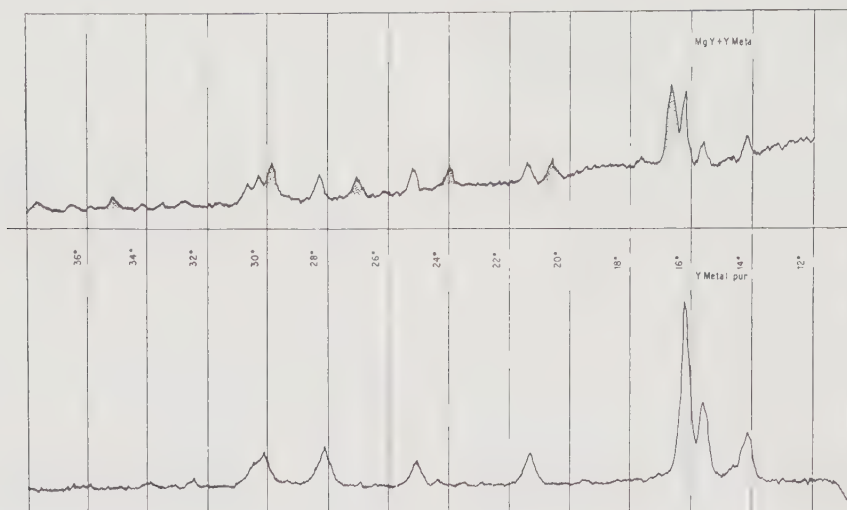


FIG. 7.

La sublimation à basse température confirme bien la présence de Mg_2Y et de MgY . Ce dernier composé, qui ne se dissocie pas lors de la sublimation, à l'état liquide, sous pression normale d'argon, est sous vide facilement détruit en abandonnant de l'yttrium métal. Les diagrammes des éponges finales montrent uniquement les raies de l'yttrium et de $Mg - Y$. Les raies de $Mg - Y$ sont encore parfaitement visibles pour des teneurs de 5 p. 100 en poids de magnésium. Le fait que ce composé se dissocie facilement sous 10^{-4} mm Hg dès $800^\circ C$ permet de conclure qu'en élevant la température, on débarrassera l'yttrium de tout le magnésium, moins ce qui pourrait entrer en solution solide dans l'yttrium. Ce phénomène ne paraît pas très important, la position des raies de l'yttrium n'est pas, en tout cas, affectée.

Le nouveau composé hexagonal pourrait être le précipité initial présent dans l'alliage. Mais le diagramme est difficile à obtenir et cette structure paraît détruite très facilement par élévation de température. Nous ne pouvons pas affirmer qu'il s'agit du premier composé du système, on peut seulement remarquer que les valeurs trouvées pour les paramètres sont intermédiaires entre ceux du magnésium et de l'yttrium.

	Magnésium	Composé X	Yttrium
a	3,20	3,54	3,65
c	5,20	5,76	5,73

III. Comparaison de nos résultats avec les diagrammes Y — Mg publiés

Alors que cette étude était en cours, le diagramme Y — Mg a été publié presque simultanément par

Gibson et Carlson, et par Savickij et Terekhova. Les auteurs américains ont publié le diagramme complet et les russes jusqu'à 60 p. 100 d'yttrium.

a) **Diagramme de Gibson et Carlson** [45]. — Les échantillons ont été préparés par fusion des deux métaux sous pression. Une éponge d'yttrium et du magnésium distillé étaient enfermés dans des containers en tantale scellés, l'analyse thermique effectuée directement sur ces containers, les examens microscopiques étaient faits après recuit en atmosphère inerte et trempe à l'eau.

Le diagramme peut être divisé en 3 zones :

— une zone de réaction eutectique, du côté riche en magnésium. L'eutectique se produit à 74 p. 100 en poids de magnésium et $567^\circ C$. La limite de la solubilité de l'yttrium dans le magnésium a été trouvée égale à 9 p. 100 à la température eutectique. La solubilité décroît avec la température. Le premier composé, élément de l'eutectique, est appelé ϵ (Y — Mg). C'est une phase dont la composition est voisine de 60 p. 100 en poids de magnésium et qui se décompose péritectiquement à 605° . La formule empirique est $Mg_{17}Y_3$ (60,06 p. 100 de Mg), mais cette composition n'a pas été confirmée par une détermination de structure complète. Un diagramme de poudre RX de cette phase a été indexé sur la base d'un réseau cubique centré avec $a_0 = 11,26 \text{ \AA}$, symétrie confirmée par un diagramme de Weissenberg d'un cristal unique isolé d'un alliage à 65 p. 100 de magnésium ;

— une région à deux phases qui est d'abord constituée du composé ϵ (Y — Mg) et d'un nouveau appelé δ (Y — Mg), dont la composition est voisine de 40 p. 100 Mg. Les auteurs lui attribuent la formule empirique Mg_5Y_2 . Le diagramme de poudre de l'alliage n'a pu être indexé, un cristal unique de δ (Y — Mg) a été

trouvé orthorhombique avec $a_0 = 5,91 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,0 \text{ \AA}$, $c_0 = 9,8 \text{ \AA}$, au moyen d'un diagramme de Weissenberg. A mesure que le p. 100 en yttrium croît, une nouvelle phase apparaît au côté de δ (Y — Mg), c'est γ (Y — Mg) dont la composition est voisine de 21,5 p. 100 Mg et qui est formée par réaction péritectique à 935°C . Cette phase est trouvée cubique simple avec $a_0 = 3,80 \text{ \AA}$. D'après sa composition et la symétrie cristalline, il s'agit d'un composé Y — Mg ;

— une zone à réaction eutectoïde dans la partie riche en yttrium. L'existence de cette zone est due au fait que la structure de haute température cubique centrée βY de l'yttrium ($a_0 = 3,90 \text{ \AA}$) est stabilisée par la présence du magnésium. A basse température, on retrouve la forme normale α , hexagonale.

b) Diagramme de Savickij et Terekhova. — Il apparaît à la fois une ressemblance et des divergences importantes avec le travail de Gibson et Carlson. L'allure du diagramme est bien la même, mais :

— la température eutectique et la composition correspondante diffèrent : $T = 620^\circ$ et 66 p. 100 de Mg ;

— la solubilité de l'yttrium à la température eutectique est beaucoup plus faible : 1,6 p. 100 ;

— le premier composé du système est Mg_3Y (54,8 p. 100 en Y).

Comparaison de ces résultats avec nos expériences. — 1° La solubilité de l'yttrium dans le magnésium. — Nous avons été conduits à admettre que la solubilité de l'yttrium dans le magnésium était très faible. Le fait qu'il est difficile d'observer le précipité sur les micrographies en dessous de 1 p. 100 en yttrium, nous conduit à supposer que nos résultats sont plus près de ceux de Savickij que de ceux de Gibson. Les micrographies montrées par le premier sont en effet tout à fait analogues aux nôtres.

De nombreux mémoires font état de la présence d'une seconde phase dans les alliages magnésium-cérium qui ne disparaît pas par recuit, il en est de même pour les alliages magnésium-thorium. Il se pourrait que ces différences soient dues au mode de préparation des alliages. En particulier, la formation d'une fine couche d'hydrure de thorium ThH_2 , au cours de la fabrication, pourrait être responsable des difficultés rencontrées dans la mise en solution des particules de composé dans les alliages de magnésium à basse teneur en thorium. Ce phénomène est favorisé du fait de l'affinité considérable du thorium pour l'hydrogène et de l'importante solubilité endothermique de l'hydrogène dans le magnésium. La source d'hydrogène serait la vapeur d'eau toujours présente dans l'atmosphère des fours. Il est possible qu'un phénomène analogue se soit produit au cours de la fabrication de nos alliages.

2° La position de l'eutectique. — Nous n'avons pas fait assez d'essais pour discuter ce problème, mais il est possible que la différence entre les deux diagrammes soit due justement aux phénomènes de mise en solution plus ou moins complets.

3° La nature du premier composé formé. — La composition trouvée pour le premier composé par Gibson (40 p. 100 de Y) est très voisine de la nôtre (41,5 p. 100), ce qui laisse supposer qu'il s'agit bien du même corps.

Savickij attribue une composition nettement différente.

Comparons les composés formés dans les diagrammes magnésium-lanthanides et magnésium-thorium. Le composé qui se forme dans les alliages Mg — La, Mg — Ce et Mg — Pr est Mg_5Ln . L'existence de ce composé est discutée par les Russes pour le praséodyme [50], mais elle est sûre pour le lanthane et le cérium. Le diagramme de rayons X est analogue, mais n'a pas été identifié. Les mesures de Mme Gaume sur le système Gd — Mg ont également mis en évidence le composé Mg_5Gd . La composition d'un composé Mg_5Y serait de 28,8 p. 100 en Y et se trouverait proche des eutectiques trouvés. Il ne semble pas que ce composé se forme pour le système Y — Mg, il n'a pas été trouvé non plus pour Mg — Nd par Savickij.

Nous avons vu que le premier composé du système Mg — Th était voisin de Mg_5Th , composition qui rappelle la nôtre. « Mg_5Th » a un réseau cubique face centrée avec $a_0 = 14,37 \text{ \AA}$, il est isomorphe de $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ et sa composition serait donc plutôt $\text{Th}_6\text{Mg}_{23}$ [7]. Le réseau trouvé par les Américains pour Mg_{17}Y_3 est cubique centré avec $a_0 = 11,26 \text{ \AA}$. Il semble donc difficile de poursuivre l'analogie. Le diagramme que nous avons obtenu est tout à fait différent et cela peut être dû au fait que nous opérons très près du point de décomposition péritectique du composé (605°).

Les alliages Mg — Th montrent un autre phénomène curieux. Au cours de la précipitation de « Mg_5Th », il apparaît une phase de transition au début du vieillissement qui disparaît après un temps assez long ; cette phase de transition n'est autre que Mg_2Th . Sa formation est attribuée à une ségrégation en « zones » des atomes de thorium dans la structure du magnésium, il se produit un arrangement compact entre les atomes favorisés par la différence de taille, de façon à diminuer les contraintes [54]. Il se pourrait que les difficultés que nous avons eues pour obtenir le diagramme du premier composé soient dues à un phénomène de cet ordre.

Le squelette de la structure du précipité serait du type de Mg_2Y , entouré d'un nouvel arrangement beaucoup moins stable et plus riche en magnésium. Le rapport stœchiométrique de cet arrangement est difficile à préciser, l'ensemble $\text{Mg}_x\text{Y}_y + \text{Mg}_2\text{Y}$ donnant la composition moyenne Mg_5Y .

Le fait que Savickij ait attribué $Mg_3 Y$ pour formule au premier composé peut représenter également cet effet de moyenne.

4° La nature du second composé. — Nous avons trouvé qu'il existait une composition stable entre Mg et Y du type des phases de Laves : $Mg_2 Y$. Gibson trouve un composé orthorhombique très différent et moins riche en yttrium. Nos conditions opératoires ne permettent pas d'affirmer que notre composé se trouve en équilibre avec l'alliage. Toutefois, la stabilité de sa structure est élevée.

5° La nature du troisième composé. — Nous sommes tout à fait en accord sur ce point avec Gibson, puisqu'il s'agit du composé Y — Mg, dont nous trouvons les paramètres identiques. Ce fait rend encore plus surprenant le désaccord sur le second puisque le passage de la phase de Laves à la structure de Mg — Y s'interprète aisément.

6° La structure de l'yttrium. — Nous obtenons la structure de l'yttrium α , ce qui est normal puisque nous opérons à basse température.

IV. Conclusion

Cette étude sommaire des alliages magnésium-yttrium a permis d'obtenir quelques renseignements importants :

- des indications sur la structure des alliages fabriqués par notre méthode et sur les possibilités d'amélioration des qualités mécaniques par affinage du grain après traitement approprié,

- la mesure de la composition du premier composé « $Mg_5 Y$ » et l'identification de deux autres du système $Mg_2 Y$ et Mg Y,

- la possibilité d'obtenir une éponge d'yttrium à basse température.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude que nous avons faite est loin d'être complète. Elle demanderait à être précisée par de nombreuses expériences pour définir, en particulier, les valeurs des constantes d'équilibre avec plus de soin. Nous avons surtout cherché à traiter le problème le plus loin possible, au point de vue théorique, afin de poser les bases d'une méthode de fabrication d'alliages magnésium-terres rares par échange métal-sel fondu. Cette étude n'est qu'un point de départ. Elle met en évidence les difficultés et les aspects importants du problème, sans toujours apporter la solution. L'idée directrice est de développer une méthode permettant de fabriquer économiquement et industriellement des alliages magnésium-terres rares et yttrium avec, en plus, la possibilité de préparer le métal rare à partir de ces alliages.

L'équilibre $Cl_3 Ln - Mg$ a été étudié théoriquement et pratiquement. Nous avons défini les facteurs essentiels : constantes d'équilibre théoriques, coefficients d'activité, nature du bain de sel, conditions opératoires. Nous avons calculé les équations de base qui permettent d'organiser une fabrication et de prévoir les résultats de l'échange.

L'étude des bains de fluorures et de leurs échanges avec le magnésium est également susceptible de développements intéressants. C'est la meilleure méthode de préparation

des alliages magnésium-yttrium purs et c'est, probablement, une voie ouverte vers des recherches comportant l'intervention conjuguée de techniques électrolytiques. Les réactions des fluorures rares dans les bains fondus n'ont pas été très étudiées jusqu'à présent. Les recherches effectuées sur la cryolithe ont montré que la question était complexe, mais riche en applications intéressantes.

Les alliages magnésium-yttrium, enfin, sont différents des alliages magnésium-terres cériques et sont susceptibles de fournir une nouvelle classe d'alliage de magnésium importante pour l'industrie aéronautique.

Nous avons insisté sur les aspects théoriques des problèmes traités car le domaine expérimental, très vaste, ne pouvait être abordé avec fruit sans cette étude préliminaire. Nous avons effectué, au début de ces recherches, de nombreuses expériences qui se sont révélées stériles du fait justement de l'absence d'un cadre théorique. Les expériences qui figurent dans ce travail sont elles-mêmes incomplètes par rapport à ce cadre théorique que nous avons peu à peu dégagé. C'est en somme à la fin de cette étude que nous avons vu le véritable travail à accomplir. Nous espérons, dans la suite, être à même de poursuivre ces recherches, surtout dans le domaine expérimental, dans les voies que nous définissons dans cette thèse.

BIBLIOGRAPHIE

1. TROMBE et MAHN. — *Comptes Rendus*, 1943, **217**, 603.
2. TROMBE et MAHN. — *Annales de Chimie*, 1944, **19**, 345-361.
3. F. GAUME-MAHN. — *J. Recherches du C. N. R. S.*, 1950, n° 10, 1-4.
4. F. GAUME-MAHN. — *J. Recherches du C. N. R. S.*, 1952, n° 18, 1-5.
5. BREWER. — *Thermodynamics of Miscellaneous Materials*, 77.
6. GLASSNER. — ANL. 5750.
7. BOMMER et HOHMANN. — *Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 357-372.
8. JANTSCH et SKALLA. — *Z. anorg. Chem.*, 1930, **193**, 391-405.
9. JANTSCH, SKALLA et JANUREK. — *Z. anorg. Chem.*, 1931, **201**, 207-220.
10. SPEDDING et FLYNN. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1474.
11. BICHOWSKY et ROSSINI. — *Thermochemistry of the Chemical Substances*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1935.
12. WARTENBERG. — *Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 22.
13. SHOMATE et HUFFMANN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1625-1629.
14. TODD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 4116.
15. NAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 150.
16. KELLEY et MOORE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 150.
17. SANO. — *Sci. Rep. Tohoku*, I, 1935, **25**, 751.
18. VILLA. — *J. Soc. Chem. Ind. London*, 1950, **69**, suppl. n° 1, 59.
19. H. H. KELLOGG. — *J. of Metals*, 1950, **188**, 862.
20. H. H. KELLOGG. — *J. of Metals*, 1951, **191**, 137.
21. W. KROLL. — *Metall und Erz*, 1940, **37**, 4, 63-67.
22. W. S. GINELL. — *Ind. Eng. Chem.*, février 1959, **51**, n° 2, 185.
23. MCKENSIE, ELSDON et FLECHTER. — *Can. J. Chem.*, 1958, **36**, 1233-1240.
24. F. D. ROSSINI et al. — *Selected values of chemical Thermodynamics Properties*. U. S. dept. of Commerce NBS, février 1952.
25. F. H. SPEDDING et C. MILLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4195.
26. Ames Laboratory Staff, ISC 394, septembre 1953.
27. G. MACHLAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2975.
28. W. S. GINELL. — *Ind. Eng. Chem.*, février 1959, **51**, n° 2, 185.
29. NEIL. — Univ. Microfilms (Ann. Arbor Michigan) L. C. Card. Mic. 59-3883.
30. MARKOV. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1955, **29**, 51-61.
31. YANG et HUDSON. — *Transactions Aime* 215, 1959 589-601.
32. H. FLOOD. — *Svensk Kem. Tidskr.*, 1956, **68**, 509-520.
33. MARKOV et DELIMARSKY. — *J. of Polymer Science*, 1958, **41**, 263, 268.
34. SOUN IN'TCHOU et MOROZOFF. — *Zhur. Neorg. Khim.*, 1958, **3**, 1913-1924.
35. GOLDSCHMIDT. — *Trans. Faraday Soc.*, 1929, **25**, 253.
36. KUBASCHEWSKI. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 931.
37. BANKS et CARLSON. — I. S. I, USAEC, 1959.
38. CARLSON, SCHMIDT et SPEDDING. — ISC 744, 1956.
39. CARLSON. — *J. electroch. Soc.*, 1960, **107**, n° 6, 540.
40. EMLEY. — *J. Inst. Metals*, 1952, **75**, 431.
41. MARVELLE. — *Materials and Methods*, février 1946, 421.
42. ISHAQUE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 127.
43. WARD. — ORNL 2749.
44. CROFT. — *Australian J. Chem.*, 1956, **9**, 184.
45. GIBSON et CARLSON. — *Trans. ASM*, 1960, **52**, 1084.
46. SAVICKIJ et TEREKHOVA. — *Zhur. neorg. Khim.*, 1960, **51**, 235.
47. G. V. RAYNOR. — *The Physical Metallurgy of Magnesium and its Alloys*. Pergamon, 1959.
48. EASH et CARLSON. — *Trans. ASM*, 1960, **52**, 1097.
49. CARLSON. — *J. electrochem. Soc.*, 1960, **107**, n° 6, 540.
50. E. M. SAVICKIJ et V. F. TEREKHOVA. — *Zhur. neorg. Khim.*, 1958, **111**, 2137-2142.
51. WADC Technical Report 54, 294.
52. YAMAMOTO et ROSTOKER. — *Trans. ASM*, **50**, 1090.
53. TROMBE et MAHN. — *Comptes Rendus*, 1945, **220**, 778-779.
54. STURKEY. — *Trans. of Aime*, 1960, **218**, 466.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Application de la sonde de Castaing à la détermination des phases
et inclusions dans les alliages métalliques

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 24 mars 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.

P. CARO

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON.

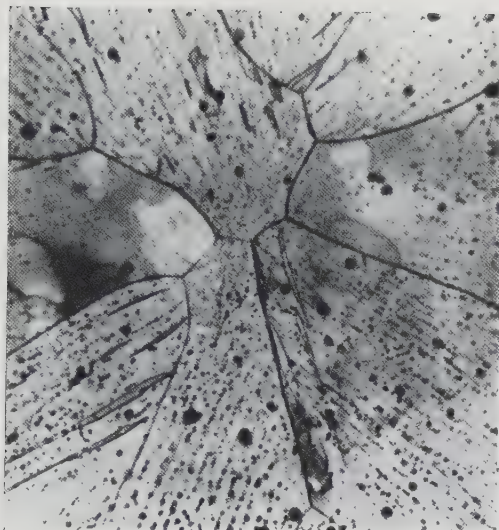
DÉPÔT LÉGAL : 1964, 4^e TRIMESTRE, N^o D'ORDRE 4119, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS

Printed in France.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N^o 4968. — 12-1964.

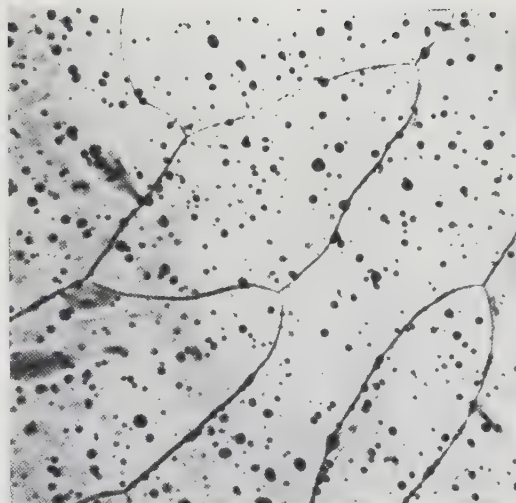
PLANCHE I

1



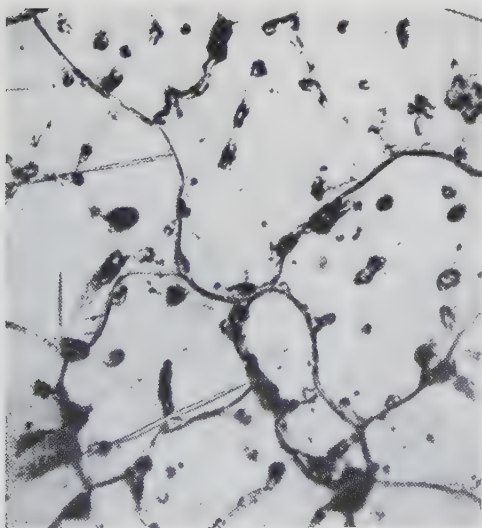
Mg — 0,6 p. 100 Y ; G = 200.
Brut de coulée.

2



Mg — 1,2 p. 100 Y ; G = 160.
Brut de coulée.

3



Mg — 1,8 p. 100 Y ; G = 160.
Brut de coulée.

4

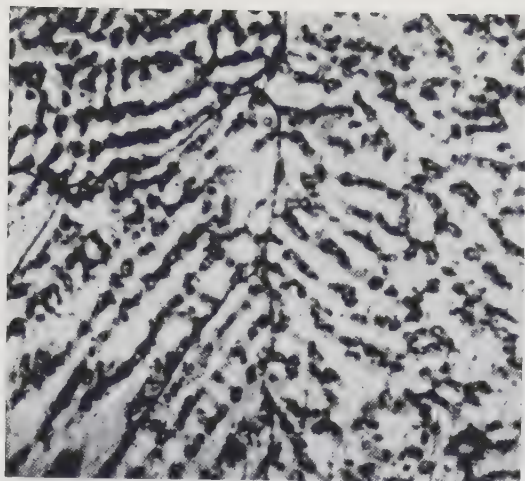


Mg — 2,5 p. 100 Y ; G = 160.
Brut de coulée.

FIG. 8. — Micrographies d'alliages magnésium-yttrium.

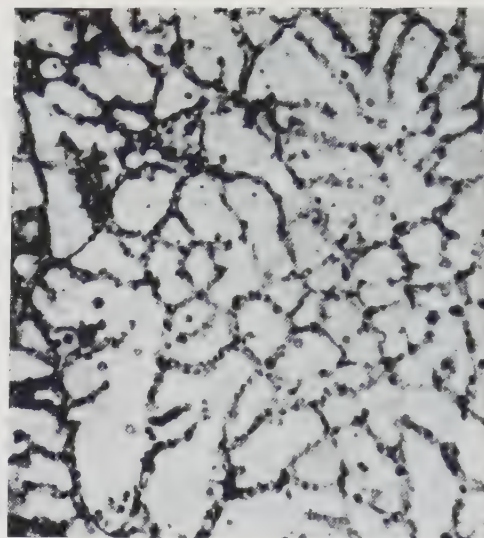
PLANCHE II

5



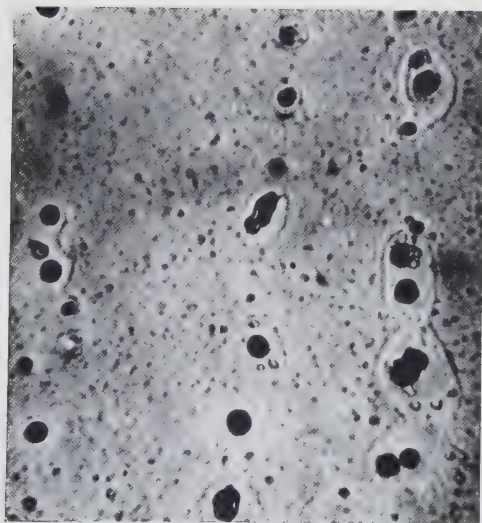
Mg — 3,5 p. 100 Y ; G = 160.
Brut de coulée.

6



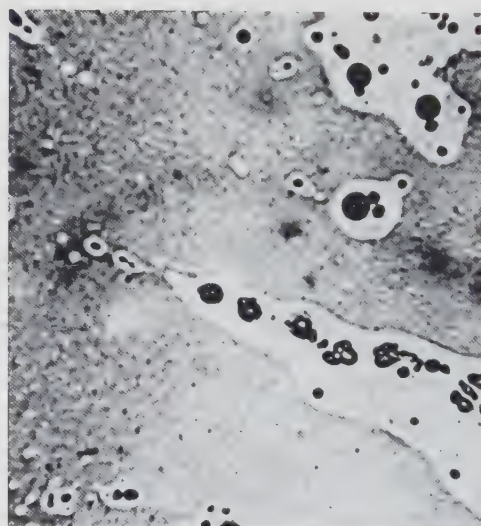
Mg — 3,5 p. 100 Y ; G = 160
recuit 15 heures à 450° C.

7



Précipité dans un alliage
Mg — 1,5 p. 100 Y ; G = 960.

8



Précipité dans l'alliage
Mg — 1,5 p. 100 Y ; G = 960.

Micrographies d'alliages magnésium-yttrium.

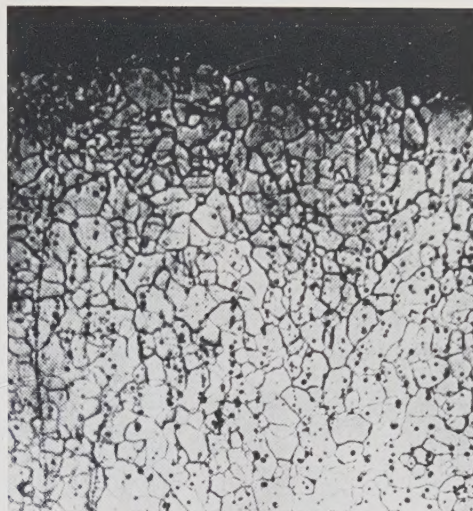
PLANCHE III

9



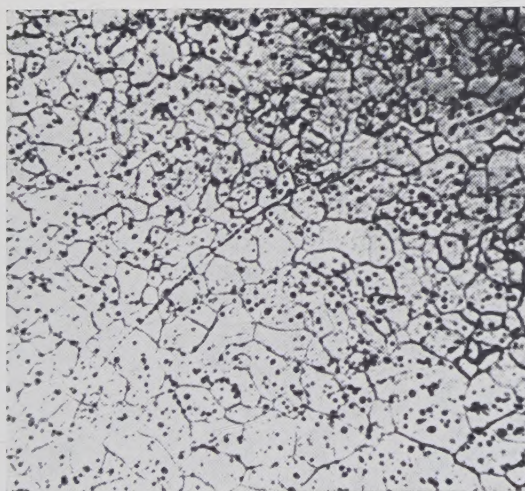
Mg — 1,2 p. 100 Y ; G = 160.
Brut de coulée.

10



Bord du lingot (fort écrouissage).
Mg — 1,2 p. 100 Y ; G = 160.

11



Mg — 1,2 p. 100 Y ; G = 160.
Affinage du grain
(on distingue la trace des anciens joints de grains).

12

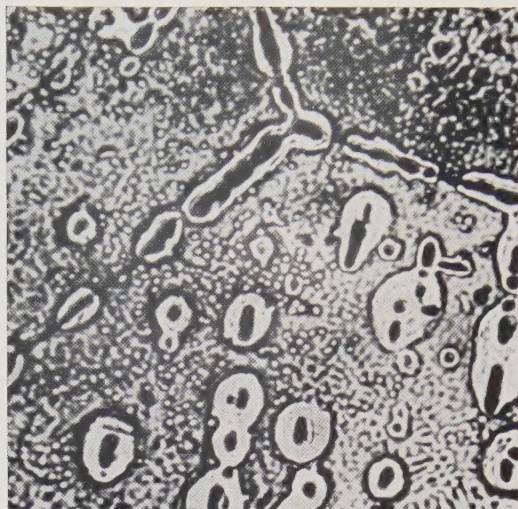


Mg — 1,2 p. 100 Y ; G = 160
après écrouissage et recuit.

Micrographies d'alliages magnésium-yttrium.

PLANCHE IV

13



Précipité dans l'alliage Mg — 7 p. 100 Y ; G = 320.

14



Précipité dans l'alliage Mg — 7 p. 100 Y ; G = 960.

Micrographies d'alliages magnésium yttrium.



Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13^e Série, Tome 9, 1964